

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004年4月8日 (08.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/029062 A1

(51) 国際特許分類: C07F 7/02, 7/08, C08F 4/64, 10/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/001656

(22) 国際出願日: 2003年2月17日 (17.02.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-283291 2002年9月27日 (27.09.2002) JP  
特願2002-339670 2002年11月22日 (22.11.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒105-7117 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 土肥 靖 (TOHI, Yasushi) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 遠藤 浩司 (ENDO, Koji) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

兼吉 寛矛 (KANEYOSHI, Hiromu) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 浦川 奈央美 (URAKAWA, Naomi) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 山村 雄一 (YAMAMURA, Yuichi) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 川合 浩二 (KAWAI, Koji) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

(81) 指定国 (国内): AU, CN, ID, KR, US, VN.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

規則4.17に規定する申立て:

— USのための発明者である旨の申立て (規則4.17(iv))

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CROSSLINKED METALLOCENE COMPOUND FOR OLEFIN POLYMERIZATION AND METHOD OF POLYMERIZING OLEFIN WITH THE SAME

(54) 発明の名称: オレフィン重合用の架橋メタロセン化合物およびそれを用いたオレフィンの重合方法

(57) Abstract: A crosslinked metallocene compound and a catalyst for olefin polymerization which contains the crosslinked metallocene compound. This catalyst is highly active in polymerizing at least one monomer selected among ethylene and  $\alpha$ -olefins. The crosslinked metallocene compound has a specific substituted cyclopentadienyl group and a specific substituted fluorenyl group and has such a structure in which these groups have been crosslinked with a carbon or silicon atom. Also provided is a process for producing a polyolefin, characterized in that at least one member selected among ethylene and  $\alpha$ -olefins is copolymerized in the presence of an olefin polymerization catalyst containing the crosslinked metallocene compound. Preferably, one or more such monomers including ethylene are copolymerized in the presence of the catalyst so as to yield an ethylene polymer having an ethylene unit content exceeding 50 mol%.(57) 要約: 本発明に係わる架橋メタロセン化合物およびこれを含むオレフィン重合触媒は、エチレンおよび $\alpha$ -オレフィンから選ばれる1種以上のモノマーを高活性で重合しうる触媒を提供しようとするものであって、該架橋メタロセン化合物は、特定の置換シクロペンタジエニル基と特定の置換フルオレニル基を有し、これらの基が炭素原子やケイ素原子で架橋された構造をもつ。本発明に係わるポリオレフィンの製造方法においては、上記の架橋メタロセン化合物を含むオレフィン重合用触媒の存在下に、エチレンおよび $\alpha$ -オレフィンから選ばれる少なくとも1種、好ましくはモノマーの少なくとも1種がエチレンでありポリマー中のエチレンの割合が50モル%を超えるエチレン系重合体を得られるように共重合することの特徴とする。

WO 2004/029062 A1

## 明 細 書

オレフィン重合用の架橋メタロセン化合物およびそれを用いたオレフィンの重合方法

5

## 技術分野

本発明は、オレフィン重合用の触媒または触媒成分として有用な特定構造を有する架橋メタロセン化合物、並びに該架橋メタロセン化合物を含む触媒の存在下で、エチレン及び $\alpha$ -オレフィンから選ばれる1種以上のモノマーを重合する方法

10 に関する。

## 背景技術

オレフィン重合用の均一系触媒としては、いわゆるメタロセン化合物がよく知られている。メタロセン化合物を用いてオレフィンを重合する方法、特に $\alpha$ -オレ

15 フィンを立体規則的に重合する方法は、W. Kaminsky らによってアイソタクティック重合が報告[Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 24, 507(1985)]されて以来多くの改良がなされているが、重合活性の点から、あるいは立体規則性の視点から更なる改良が望まれてきた。このような研究の一環として、シクロペンタジエニル配位子とフルオレニル配位子を架橋したメタロセン化合物を用いたプ

20 ロピレン重合が、J.A.Ewen によって報告されている[J. Am. Chem. Soc., 110, 6255(1988)]。また、W. Kaminsky が同じ触媒を用いたエチレン重合について報告している[Makromol. Chem., 193, 1643 (1992)]。

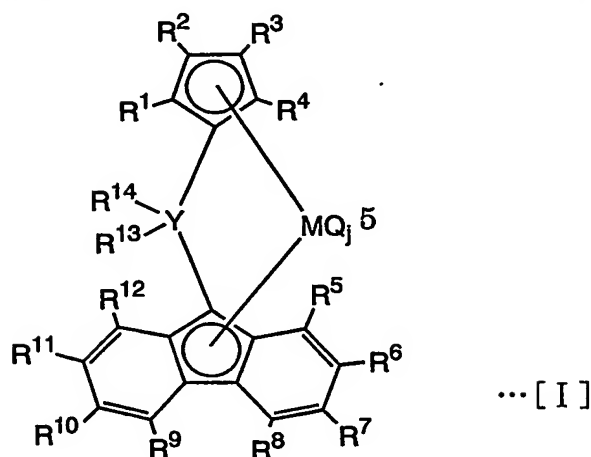
しかしながら、エチレンを主モノマーに用いた重合では重合活性がまだ十分ではなかった。そこで、更なる重合活性向上を示す遷移金属化合物ないし該遷移金属化合物を含む重合触媒の出現が望まれていた。

25

## 発明の開示

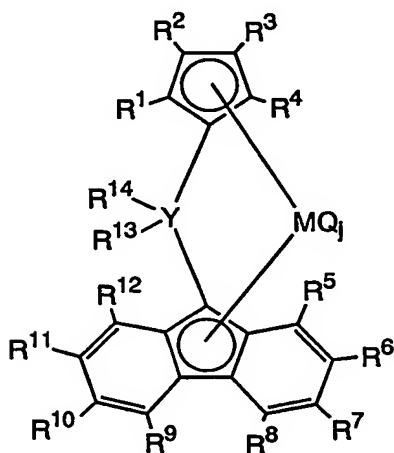
本発明の架橋メタロセン化合物(W)は、下記一般式[I]で表わされることを特徴としている。[なお、以下の説明では、「架橋メタロセン化合物」のことを、

単に「メタロセン化合物」と略称する場合がある。]



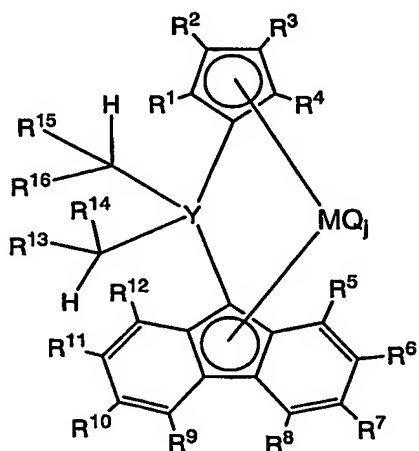
- 10 (式[I]において、Yは炭素、ケイ素、ゲルマニウムおよびスズ原子から選ばれ、MはTi、ZrまたはHfであり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、R<sup>5</sup>からR<sup>12</sup>までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよく、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>は炭化水素基およびケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>が互いに結合して環を形成してもよい。(但し、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>が全て水素であるか、又はR<sup>6</sup>およびR<sup>11</sup>が共に炭化水素基である場合は、R<sup>13</sup>とR<sup>14</sup>はフェニル基、メチル基、シクロヘキシリデン基以外の炭化水素基であり、R<sup>7</sup>およびR<sup>10</sup>が共に炭化水素基である場合は、R<sup>13</sup>とR<sup>14</sup>はフェニル基およびメチル基以外の炭化水素基である。)
- 15
- 20 ある。) Qはハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、jは1～4の整数である。)

前記一般式[I]で表わされるメタロセン化合物(W)の中で好ましい化合物は、化学構造上の特徴から、次の5種類のメタロセン化合物(W-1)～(W-5)に分類化され、各々の化学構造式は一般式[I-1]～[I-5]で表わされる。なお、2つ以上の構造上の特徴を同時に併せ持つメタロセン化合物の場合には、一般式[I-1]～[I-5]のうちの2つ以上に重複して例示されていることがある。

メタロセン化合物 (W-1)

...[I-1]

- (式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、
- 5  $R^1$ から $R^{12}$ までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよく、MはTiまたはZrであり、Yは第14族原子であり、Qはハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、jは1～4の整数である。 $R^{13}$ は無置換または置換アリール基であり、 $R^{14}$ は置換アリール基である。 $R^{13}$ が置換アリール基の場合は、 $R^{13}$
- 10 と $R^{14}$ が同一でも異なってもよい。)

メタロセン化合物 (W-2)

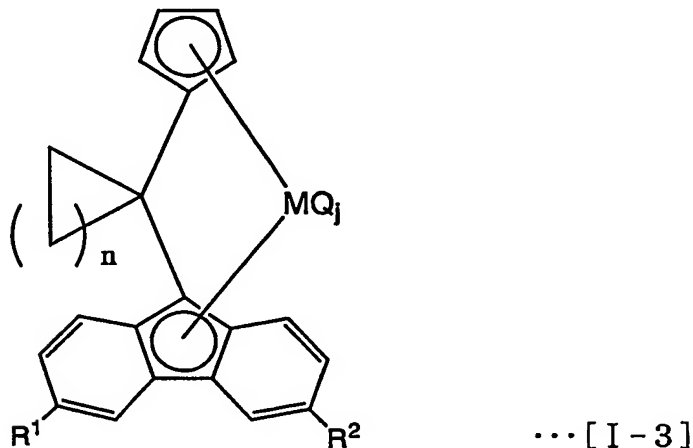
...[I-2]

- (式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、 $R^1$ から $R^{12}$ までの隣接した置換基は互いに結合して環を形
- 15



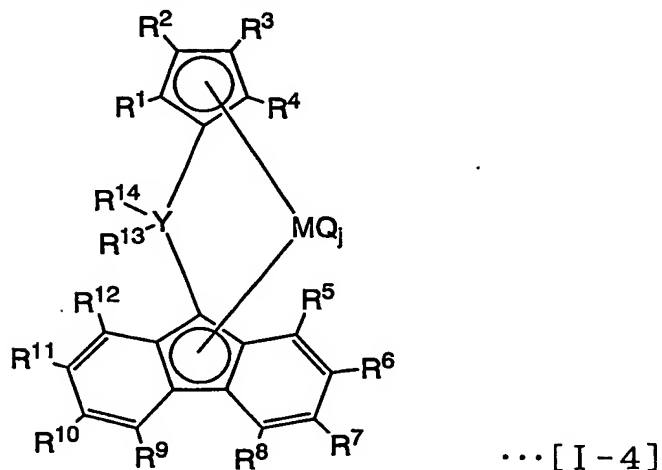
成してもよい。 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ は同時に水素ではなく、 $R^{13}$ と $R^{14}$ は互いに結合して環を形成してもよく、 $R^{15}$ と $R^{16}$ は互いに結合して環を形成してもよい。 $M$ は $Ti$ 、 $Zr$ または $Hf$ であり、 $Y$ は炭素であり、 $Q$ はハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、 $j$ は1～4の整数である。)

#### メタロセン化合物 (W-3)



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は水素、炭化水素基、ケイ素含有基、ハロゲン含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、 $M$ は $Ti$ 、 $Zr$ または $Hf$ であり、 $Q$ はハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、 $n$ は1～10の整数であり、 $j$ は1～4の整数である。)

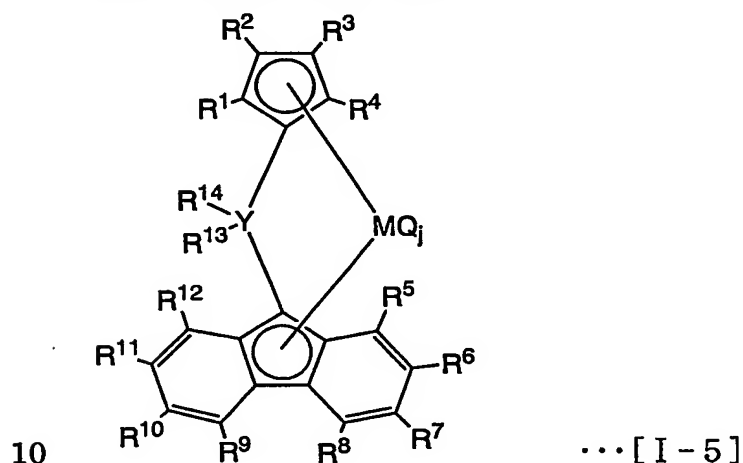
#### メタロセン化合物 (W-4)



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ は水素、炭化水素基、ケイ素含有基、ハロゲン含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、 $M$ は $Ti$ 、 $Zr$ または $Hf$ であり、 $Y$ は炭素であり、 $Q$ はハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、 $n$ は1～10の整数であり、 $j$ は1～4の整数である。)

<sup>14</sup> は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$  から選ばれる任意の三つ以上の基は同時に水素原子ではなく、 $R^6$  から  $R^{12}$  までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよく、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  は炭化水素基およびケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、 $R^{13}$  および  $R^{14}$  が互いに結合して環を形成してもよい。 $Y$  は炭素原子であり、 $M$  は  $Ti$ 、 $Zr$  または  $Hf$  であり、 $Q$  はハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、 $j$  は 1 ～ 4 の整数である。)

#### メタロセン化合物 (W-5)



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  は水素、炭化水素基およびケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよいが同時に水素ではなく、 $R^1$  から  $R^{12}$  までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよく、 $Y$  はケイ素、ゲルマニウムおよびスズ原子から選ばれ、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  は炭化水素基およびケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、 $R^{13}$  および  $R^{14}$  が互いに結合して環を形成してもよく、 $R^{13}$  および  $R^{14}$  が共にメチル基または共にフェニル基であるとき  $R^6$  および  $R^{11}$  は  $t$ -ブチル基ではなく、 $M$  は  $Ti$ 、 $Zr$  および  $Hf$  から選ばれ、 $Q$  はハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、 $j$  は 1 ～ 4 の整数である)

本発明に係わるオレフィン重合触媒は、上記のメタロセン化合物 (W)、好ましくはメタロセン化合物 (W-1) ～ メタロセン化合物 (W-5) を含むことを特徴と

している。

すなわち、本発明に係わるオレフィン重合触媒には、

(A) メタロセン化合物 (W)、および

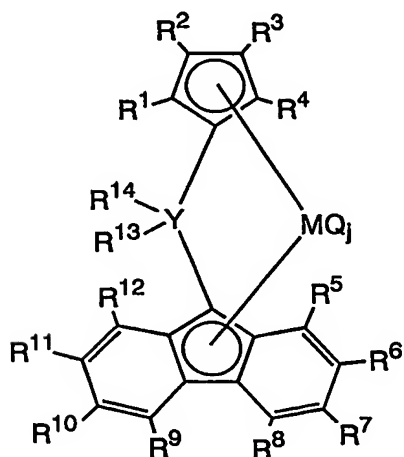
(B) (B-1) 有機金属化合物

5 (B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物

(B-3) メタロセン化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物、とからなる。

本発明に係わるオレフィン重合方法は、エチレンおよび $\alpha$ -オレフィンから選ばれる1種以上のモノマーを重合する方法であって、モノマーの少なくとも1種  
10 がエチレンであり、ポリマー中のエチレンの割合が50モル%を超えるエチレン系重合体を得られるように、重合を前記一般式[I]で表される架橋メタロセン化合物 (W) を含むオレフィン重合触媒の存在下で行なうことを特徴としている。

本発明に係わる、他のオレフィン重合方法は、エチレンおよび $\alpha$ -オレフィンから選ばれる1種以上のモノマーを重合する方法であって、モノマーの少なくとも  
15 も1種がエチレンであり、ポリマー中のエチレンの割合が50モル%を超えるエチレン系重合体を得られるように重合を下記一般式[I']で表される架橋メタロセン化合物 (W') を含むオレフィン重合触媒の存在下で行なうことも特徴としている。



20 (式中、Yは炭素、ケイ素、ゲルマニウムまたはスズ原子から選ばれ、MはTi、ZrまたはHfであり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なって

- いてもよく、 $R^5$ から $R^{12}$ は同時に水素ではなく、 $R^5$ から $R^{12}$ までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよく、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ は炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、 $R^{13}$ および $R^{14}$ が互いに結合して環を形成してもよく、Qはハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、jは1～4の整数である。)

なお、上記一般式[I']で表される架橋メタロセン化合物(W')のうち、 $R^{13}$ と $R^{14}$ がフェニル基、メチル基またはシクロヘキシリデン基である化合物をTとする。化合物(T)は、その大部分がメタロセン化合物としては公知である。

- 10 また、本発明に係わるオレフィン重合方法では、一般式[I]で表わされるメタロセン化合物(W)または一般式[I']で表わされるメタロセン化合物(W')が、担持された形態で用いられることも特徴としている。

発明を実施するための最良の形態

- 15 以下、本発明に係わるメタロセン化合物、該メタロセン化合物の製造方法、このメタロセン化合物を含むオレフィン重合触媒、並びに該オレフィン重合触媒を用いるオレフィン重合方法について具体的に説明する。

#### 〔メタロセン化合物〕

- 20 本発明に係わるメタロセン化合物は、大きくは  
(第一カテゴリー) エチレンを必須成分とするオレフィン類の重合触媒の構成成分として有用な新規メタロセン化合物(W)、および  
(第二カテゴリー) エチレンを必須成分とするオレフィン類の重合触媒の構成成分として有用なメタロセン化合物(T)、  
25 の二種類に分類される。なお、ここで「必須成分」とは後述するように、エチレンおよび $\alpha$ -オレフィンから選ばれる1種以上のモノマーを重合する方法において、モノマーの少なくとも1種がエチレンであり、ポリマー中のエチレンの割合が50モル%を超えるエチレン系重合体を得られるようなモノマー組成をいう。  
第一カテゴリーに属するメタロセン化合物(W)は、公知技術に開示されてい

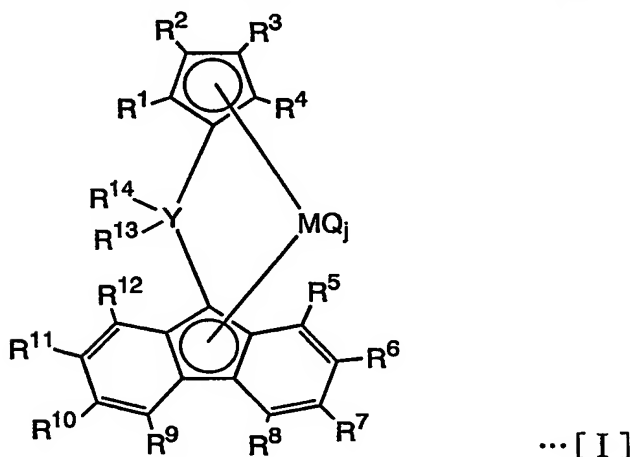
ない新規なメタロセン化合物であり、このメタロセン化合物 (W) を含むオレフィン重合触媒、並びに該オレフィン重合触媒存在下で前記オレフィン類を重合する方法は従来技術にないものである。

一方、第二カテゴリーに属するメタロセン化合物 (T) は、メタロセン化合物  
5 としては公知であるが、該メタロセン化合物 (T) を含むオレフィン重合触媒の存在下で、前記のオレフィン類を重合する公知技術が存在しない。

本発明では、オレフィン重合触媒の構成成分であるメタロセン化合物として、第一カテゴリーに属するメタロセン化合物 (W) または第二カテゴリーに属するメタロセン化合物 (T) のいずれも使用することが可能である。

#### 10 メタロセン化合物 (W)

メタロセン化合物 (W) は下記一般式 [I] で表わされる。



上記一般式 [I] において、Y は炭素、ケイ素、ゲルマニウムおよびスズ原子から選ばれる。M は Ti、Zr または Hf から選ばれる。

15  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}$  は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、 $R^5$  から  $R^{12}$  までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよい。

炭化水素基としては総炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基が好ましく、炭素および水素のみから構成されるアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール基以外  
20 に、これらの炭素に直結した水素原子の一部がハロゲン原子、酸素含有基、窒素含有基、ケイ素含有基で置換されたものや、隣接する任意の二つの水素原子が同時に置換されて脂環族あるいは芳香族環を形成しているものも含む。

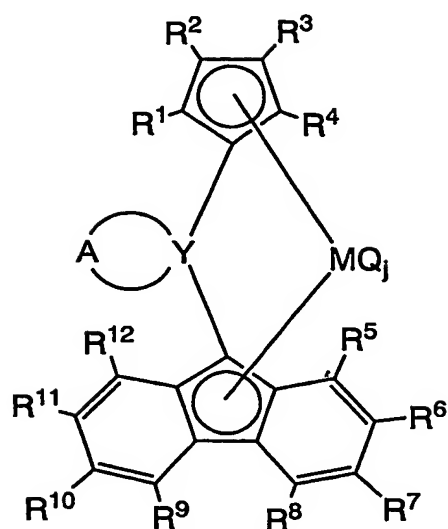
置換基としての総炭素数 1 から 20 の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、アリル(allyl)基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デカニル基などの直鎖状炭化水素基；イソプロピル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、ネオペンチル基、3-メチルペンチル基、1,1-ジエチルプロピル基、1,1-ジメチルブチル基、1-メチル-1-プロピルブチル基、1,1-プロピルブチル基、1,1-ジメチル-2-メチルプロピル基、1-メチル-1-イソプロピル-2-メチルプロピル基、シクロプロピルメチル基などの分岐状炭化水素基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などの環状飽和炭化水素基；フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、アントラセニル基などの環状不飽和炭化水素基；ベンジル基、クミル基などのアリール基の置換した飽和炭化水素基、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基などの酸素原子含有炭化水素基、*N*-メチルアミノ基、*N,N*-ジメチルアミノ基、*N*-フェニルアミノ基などの窒素原子含有炭化水素基、トリフルオロメチル基、トリブロモメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタフルオロフェニル基などのハロゲン原子含有炭化水素基を挙げることができる。

さらに、前記ケイ素含有基とは、例えば、シクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基の環炭素がケイ素原子と直接共有結合している基のことを示し、具体的にはトリメチルシリル基、トリエチルシリル基等のアルキルシリル基やアリールシリル基である。

$R^{13}$ 、 $R^{14}$ は炭化水素基およびケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよい。炭化水素基およびケイ素含有基としては前記と同一の基を挙げることができる。

25  $R^{13}$ および $R^{14}$ が互いに結合して環を形成してもよい。

そのようなメタロセン化合物としは、下記一般式[I-R]で表示されるメタロセン化合物(W-R)を例示することができる。



...[I-R]

一般式[I-R]で表わされるメタロセン化合物(W-R)におけるAは不飽和結合を含んでいてもよい炭素原子数2～20の二価の炭化水素基を示し、AはYと共に形成する環を含めて二つ以上の環構造を含んでいてもよい。このような環構造

- 5 として例えば、シクロプロピリデン、シクロブチリデン、シクロペンチリデン、シクロヘキシリデン、シクロヘプチリデン、ビスクロ[3.3.1]ノニリデン、ノルボルニリデン、アダマンチリデン、テトラヒドロナフチリデン、ジヒドロインダニリデン、シクロジメチレンシリレン、シクロトリメチレンシリレン、シクロテトラメチレンシリレン、シクロペンタメチレンシリレン、シクロヘキサメチレンシリレン、シクロヘプタメチレンシリレン等を挙げることができる。
- 10

本発明で重要な点は、一般式[I]で表わされるメタロセン化合物(W)において、(i) R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>が全て水素であるか、又は(ii) R<sup>6</sup>およびR<sup>11</sup>が共に炭化水素基である場合は、R<sup>13</sup>とR<sup>14</sup>はフェニル基、メチル基、シクロヘキシリデン基以外の炭化水素基であることである。このような限定

15 を加えることにより、オレフィン重合用触媒成分としてより好適なメタロセン化合物が提供される。

さらに、本発明で重要な第2の点は、R<sup>7</sup>およびR<sup>10</sup>が共に炭化水素基である場合は、R<sup>13</sup>とR<sup>14</sup>はフェニル基およびメチル基以外の炭化水素基であることである。このような限定を加えることにより、オレフィン重合用触媒成分としてより好ま

20 しいメタロセン化合物が提供される。

Qはハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、j は1～4の整数である。

ハロゲンの具体例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素であり、炭化水素基の具体例としては前記と同様のものが挙げられる。

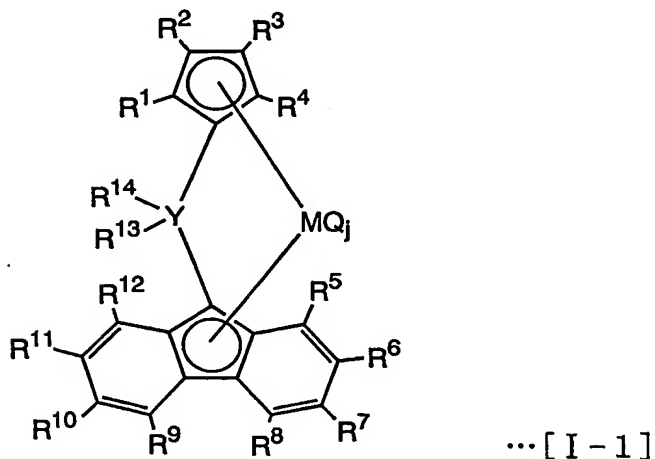
- 5 アニオン配位子の具体例としては、メトキシ、tert-ブトキシ、フェノキシなどのアルコキシ基、アセテート、ベンゾエートなどのカルボキシレート基、メシレート、トシレートなどのスルホネート基が挙げられる。

- 10 孤立電子対で配位可能な中性配位子の具体例としては、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィンなどの有機リン化合物、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタンなどのエーテル類が挙げられる。Qは、少なくとも一つがハロゲンまたはアルキル基であることが好ましい。

次に、上記メタロセン化合物 (W) の中の、好ましいメタロセン化合物 (W-1) ～ (W-5) について順次説明する。

#### 15 メタロセン化合物 (W-1)

メタロセン化合物 (W-1) は下記一般式 [I-1] で表わされる。



- 式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、  
 20  $R^1$  から  $R^{12}$  までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよい。炭化水素基およびケイ素含有基は、前記メタロセン化合物 (W) で定義した基と同一である。前記一般式 [I-1] における  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  は全て水素原子である



ことが好ましい。

MはT i またはZ r から選ばれる。

Yは第14族原子を示すが、14族原子の中でも炭素又はケイ素原子が好ましく用いられる。R<sup>13</sup>は無置換または置換アリール基であり、R<sup>14</sup>は置換アリール基である。なお、本発明で定義する「アリール基」とはYと結合する芳香核炭素を除く全ての芳香核炭素が全て水素原子と結合している基を示し、「置換アリール基」とはYと結合する芳香核炭素を除く芳香核炭素の少なくとも一つが水素原子以外の原子又は基と結合している基を示す。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基などを例示することができるがフェニル基が好ましい。

置換アリール基における置換基としては、総炭素数1から20の炭化水素基、ハロゲン原子、ケイ素含有基が挙げられる。総炭素数1から20の炭化水素基とは、炭素および水素のみから構成されるアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール基以外に、これらの炭素に直結した水素原子の一部がハロゲン原子、酸素含有基、窒素含有基、ケイ素含有基で置換されたものや、隣接する任意の二つの水素原子が脂環族を形成しているものも含む。

置換基としての総炭素数1から20の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、アリル(allyl)基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デカニル基などの直鎖状炭化水素基；イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、t-アミル基、ネオペンチル基、3-メチルペンチル基、1,1-ジエチルプロピル基、1,1-ジメチルブチル基、1-メチル-1-プロピルブチル基、1,1-プロピルブチル基、1,1-ジメチル-2-メチルプロピル基、1-メチル-1-イソプロピル-2-メチルプロピル基、シクロプロピルメチル基などの分岐状炭化水素基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などの環状飽和炭化水素基；フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、アントラセニル基などの環状不飽和炭化水素基；ベンジル基、クミル基などのアリール基の置換した飽和炭化水素基、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基などの酸素原子含有炭化水素

基、N-メチルアミノ基、N,N-ジメチルアミノ基、N-フェニルアミノ基などの窒素原子含有炭化水素基、トリフルオロメチル基、トリブromoメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタフルオロフェニル基などのハロゲン原子含有炭化水素基を挙げることができる。

- 5 置換基としてのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。また、置換基としてのケイ素含有基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基などを挙げることができる。

- これらの置換基を持つアリール基、すなわち置換アリール基としては、炭素数1から6、すなわちメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピルメチル基、n-ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、t-アミル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、3-メチルペンチル基、1-メチル-1-エチルプロピル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ペンタフルオロフェニル基およびトリフルオロメチル基から選ばれる炭化水素基で置換されたアリール基が好ましい。この中でもトリル基、t-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基、(トリフルオロメチル)フェニル基、ビス(トリフルオロメチル)フェニル基が更に好ましく、これらの置換基がメタ位および/またはパラ位に位置する置換フェニル基が特に好ましい。
- 10
- 15

$R^{13}$ が置換アリール基の場合は、 $R^{13}$ と $R^{14}$ が同一でも異なってもよい。

- Qおよびjの定義は、前記一般式[I]で表わされるメタロセン化合物(W)に同一である。
- 20

- このような化学構造式上の特徴を備えた本発明の化合物としては、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジtert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ
- 25

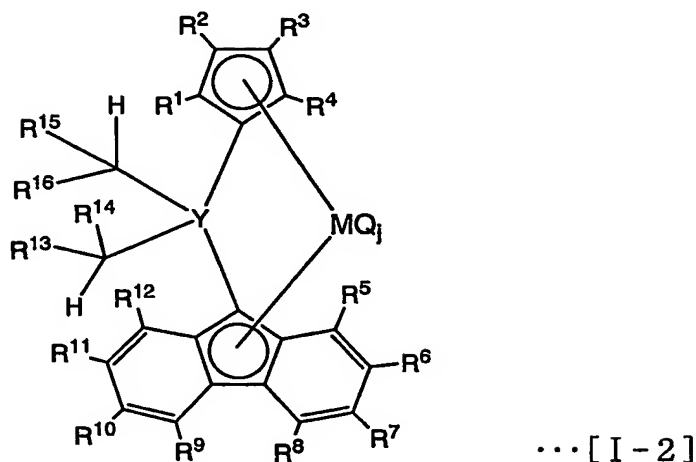
- (*p*-tert-ブチルフェニル) メチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチルフル  
オレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (*p*-tert-ブチルフェニル) メチレン(シク  
ロペンタジエニル) (3, 6-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、  
ジ (*p*-*n*-ブチルフェニル) メチレン(シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジル  
5 コニウムジクロリド、ジ (*p*-*n*-ブチルフェニル) メチレン(シクロペンタジエニ  
ル) (2, 7-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (*p*-*n*-ブチ  
ルフェニル) メチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチルフルオレニル) ジル  
コニウムジクロリド、ジ (*p*-*n*-ブチルフェニル) メチレン(シクロペンタジエニ  
ル) (3, 6-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (*m*-トリル)  
10 メチレン(シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(*m*-  
トリル) メチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジ  
ルコニウムジクロリド、ジ (*m*-トリル) メチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-  
ジメチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (*m*-トリル) メチレン(シク  
ロペンタジエニル) (3, 6-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、  
15 (*p*-トリル) (フェニル) メチレン(シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニ  
ウムジクロリド、ジ (*p*-イソプロピルフェニル) メチレン(シクロペンタジエニ  
ル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (*p*-tert-ブチルフェニル) メチレ  
ン(シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (*p*-トリ  
ル) メチレン(シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジ  
20 (*p*-トリル) メチレン(シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベン  
ゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(*p*-トリル) (フェニル) メチレン(シク  
ロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニ  
ウムジクロリド、ジ (*p*-イソプロピルフェニル) メチレン(シクロペンタジエニ  
ル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、  
25 ジ (*p*-tert-ブチルフェニル) メチレン(シクロペンタジエニル) (オクタメチルオク  
タヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (*p*-トリル) メチレン  
(シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジル  
コニウムジメチル、(*p*-トリル) (フェニル) メチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-  
ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (*p*-イソプロピルフェ

ニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジル  
コニウムジクロリド、ジ(p-tert-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニ  
ル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メ  
チレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウム  
5 ジメチル、(p-トリル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-  
ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-イソプロピルフェニル)メチ  
レン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジ  
クロリド、ジ(p-tert-ブチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ  
tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シク  
10 ロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジメチル、  
(p-tert-ブチルフェニル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレ  
ニル)ジルコニウムジクロリド、(p-tert-ブチルフェニル)(フェニル)メチレン(シ  
クロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリ  
ド、(p-tert-ブチルフェニル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-  
15 ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-tert-ブチルフェニル)(フェ  
ニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジル  
コニウムジクロリド、(p-n-エチルフェニル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジ  
エニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-n-エチルフェニル)(フェニ  
ル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコ  
20 ニウムジクロリド、(p-n-エチルフェニル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエ  
ニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(p-n-エチルフェニ  
ル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニ  
ル)ジルコニウムジクロリド、(4-ピフェニル)(フェニル)メチレン(シクロペンタ  
ジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(4-ピフェニル)(フェニル)  
25 メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウ  
ムジクロリド、(4-ピフェニル)(フェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-  
ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(4-ピフェニル)(フェニル)メ  
チレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコ  
ニウムジクロリド、ジ(4-ピフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(フル

オレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(4-ピフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(4-ピフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(4-ピフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(3,4-ジメチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(3,4-ジメチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(3,5-ジメチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(3,5-ジメチルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(4-シクロヘキシルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(4-シクロヘキシルフェニル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ビス{3-(トリフルオロメチル)フェニル}メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ビス{3-(トリフルオロメチル)フェニル}メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ビス{3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル}メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ビス{3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル}メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド等を例示することができる。

#### メタロセン化合物 (W-2)

25      メタロセン化合物 (W-2) は下記一般式[I-2]で表わされる。



上記一般式[1-2]において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ は水素原子、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なっているいてもよい。炭化水素基およびケイ素含有基は、前記メタロセン化合物(W)で定義した基と同一である。

$R^1$ から $R^4$ までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成していてもよい。このような置換シクロペンタジエニル基としては、インデニル、2-メチルインデニル、テトラヒドロインデニル、2-メチルテトラヒドロインデニル、2,2,4-トリメチルテトラヒドロインデニル、4-フェニルインデニル、2-メチル-4-フェニルインデニル、フルオレニル等が挙げられる。前記一般式[1-2]における $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ は全て水素原子であることが好ましい。

また、フルオレン環に置換する $R^5$ から $R^{12}$ の隣接した置換基は互いに結合して環を形成していてもよい。このような置換フルオレニル基としては、ベンゾフルオレニル基、ジベンゾフルオレニル基、オクタヒドロジベンゾフルオレニル基、オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル基、オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル基を例示することができる。

前記一般式[I-2]において、フルオレン環に置換する $R^5$ から $R^{12}$ の内、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ の任意の二つ以上は炭素数1～20の炭化水素基であることが好ましい。ここで炭素数1～20の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、アリル(allyl)基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、アミル基、*n*-ペンチル基等を例示することができる。これらの中では配位子の合成上の容易さから左右対称、すなわち $R^6$ と $R^{11}$ が同一の基であり、 $R^7$ と $R^{10}$ は同

一の基であることが好ましい。このような好ましい態様の中には、 $R^6$ と $R^7$ が脂肪族環を形成し、且つ $R^{10}$ と $R^{11}$ が脂肪族環と同一な脂肪族環を形成している架橋メタロセン化合物も含まれる。

上記一般式[I-2]において、Yは炭素原子である。上記一般式[I-2]における $R^{13}$ と $R^{15}$ は前記の炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、 $R^{14}$ と $R^{16}$ は水素原子、前記の炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれる。これらは相互に同一でも異なってもよい。 $R^{13}$ と $R^{15}$ 、 $R^{14}$ と $R^{16}$ は互いに結合して環を形成してもよい。環を形成しない場合、配位子合成上の容易さから $R^{13}$ と $R^{15}$ 、 $R^{14}$ と $R^{16}$ は同一であることが好ましい。更に、 $R^{14}$ と $R^{16}$ は水素原子であることが好ましい。また、 $R^{14}$ と $R^{16}$ は共に水素原子であり且つ $R^{13}$ と $R^{15}$ は炭素数3～20の炭化水素基であることがさらに好ましい。炭素数3～20の炭化水素基としては、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、フェニル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、ベンジル基を例示することができる。本発明では、 $R^{14}$ と $R^{16}$ は共に水素原子であり且つ $R^{13}$ と $R^{15}$ は炭素数6～20のアリール(aryl)基であると特に好ましい。このようなアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、インデニル基、フルオレニル基、ビフェニル基およびこれらの芳香核置換体を例示できるが、フェニル基またはアルキル置換フェニル基が好ましい。

Qおよびjの定義は、前記一般式[I]で表わされるメタロセン化合物(W)に同一である。

一般式[I-2]で表わされるメタロセン化合物(W-2)を以下に例示する。

ジ*n*-ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ*n*-ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ*tert*-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ*n*-ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ*tert*-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ*n*-ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ*n*-ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(ベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ*n*-ブチルメチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ*n*-ブチルメチレン(シ

クロペンタジエニル) (オクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロ  
リド、ジ n-ブチルメチレン(シクロペンタジエニル) (オクタメチルテトラヒドロ  
ジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジイソブチルメチレン  
(シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジイソブチル  
5 メチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウ  
ムジクロリド、ジイソブチルメチレン(シクロペンタジエニル) (3, 6-ジ tert-ブチ  
ルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジイソブチルメチレン(シクロペンタ  
ジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジク  
ロリド、ジイソブチルメチレン(シクロペンタジエニル) (ベンゾフルオレニル) ジ  
10 ルコニウムジクロリド、ジイソブチルメチレン(シクロペンタジエニル) (ジベンゾ  
フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジイソブチルメチレン(シクロペンタジ  
エニル) (オクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジイソブ  
チルメチレン(シクロペンタジエニル) (オクタメチルテトラヒドロジシクロペン  
タフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジ  
15 エニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド [他には 1, 3-ジフェニルイソブ  
ロピリデン(シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリドとも  
言われる。以下については別名省略]、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニ  
ル) (2, 7-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチ  
レン(シクロペンタジエニル) (3, 6-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジ  
20 クロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒド  
ロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロ  
ペンタジエニル) (ベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチ  
レン(シクロペンタジエニル) (ジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、  
ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル) (オクタヒドロジベンゾフルオレニ  
25 ル) ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル) (オク  
タメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ  
フェネチルメチレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジク  
ロリド、ジフェネチルメチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ tert-ブチルフル  
オレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェネチルメチレン(シクロペンタジエニ



5

10

15

20

25

- ンタジエニル) (オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコ  
ニウムジクロリド、ジ (1-フェニル-エチル) メチレン (シクロペンタジエニル) (フ  
ルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (1-フェニル-エチル) メチレン (シクロ  
ペンタジエニル) (2, 7-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ  
5 (1-フェニル-エチル) メチレン (シクロペンタジエニル) (3, 6-ジ tert-ブチルフ  
ルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (1-フェニル-エチル) メチレン (シクロ  
ペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウ  
ムジクロリド、ジ (1-フェニル-エチル) メチレン (シクロペンタジエニル) (ベン  
ゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (1-フェニル-エチル) メチレン (シ  
クロペンタジエニル) (ジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (1-  
10 フェニル-エチル) メチレン (シクロペンタジエニル) (オクタヒドロジベンゾフル  
オレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (1-フェニル-エチル) メチレン (シクロペ  
ンタジエニル) (オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコ  
ニウムジクロリド、ジ (シクロヘキシルメチル) メチレン (シクロペンタジエニ  
15 ル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (シクロヘキシルメチル) メチレ  
ン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジク  
ロリド、ジ (シクロヘキシルメチル) メチレン (シクロペンタジエニル) (3, 6-ジ  
tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (シクロヘキシルメチル)  
メチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレ  
20 ニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (シクロヘキシルメチル) メチレン (シクロペ  
ンタジエニル) (ベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (シクロヘキシ  
ルメチル) メチレン (シクロペンタジエニル) (ジベンゾフルオレニル) ジルコニウ  
ムジクロリド、ジ (シクロヘキシルメチル) メチレン (シクロペンタジエニル) (オ  
クタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (シクロヘキシル  
25 メチル) メチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルテトラヒドロジシクロペ  
ンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (1-シクロヘキシル-エチル) メチ  
レン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (1-  
シクロヘキシル-エチル) メチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ tert-ブチル  
フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (1-シクロヘキシル-エチル) メチレ

- ン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(1-シクロヘキシル-エチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(1-シクロヘキシル-エチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ベンゾフルオレニル)
- 5 ジルコニウムジクロリド、ジ(1-シクロヘキシル-エチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(1-シクロヘキシル-エチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(1-シクロヘキシル-エチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジル
- 10 コニウムジクロリド、ジ(シクロペンチルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(シクロペンチルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(シクロペンチルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(シクロペンチルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(シクロペンチルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(シクロペンチルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ジベンゾフルオレニル)ジルコニ
- 15 ウムジクロリド、ジ(シクロペンチルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(シクロペンチルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(1-シクロペンチル-エチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(1-シクロペンチル-エチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(1-シクロペンチル-エチル)メチレ
- 20 ン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(1-シクロペンチル-エチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(1-シクロペンチル-エチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(ベンゾフルオレニル)
- 25

- ジルコニウムジクロリド、ジ (1-シクロペンチル-エチル) メチレン(シクロペン  
タジエニル) (ジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (1-シクロペン  
チル-エチル) メチレン(シクロペンタジエニル) (オクタヒドロジベンゾフルオレ  
5 ニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (1-シクロペンチル-エチル) メチレン(シク  
ロペンタジエニル) (オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジ  
ルコニウムジクロリド、ジ (ナフチルメチル) メチレン(シクロペンタジエニル) (フ  
ルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (ナフチルメチル) メチレン(シクロペ  
ンタジエニル) (2, 7-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ  
10 (ナフチルメチル) メチレン(シクロペンタジエニル) (3, 6-ジ tert-ブチルフルオ  
レニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (ナフチルメチル) メチレン(シクロペンタ  
ジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジク  
ロリド、ジ (ナフチルメチル) メチレン(シクロペンタジエニル) (ベンゾフルオレ  
ニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (ナフチルメチル) メチレン(シクロペンタジ  
15 エニル) (ジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (ナフチルメチル)  
メチレン(シクロペンタジエニル) (オクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニ  
ウムジクロリド、ジ (ナフチルメチル) メチレン(シクロペンタジエニル) (オクタ  
メチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ  
(ビフェニルメチル) メチレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニ  
20 ウムジクロリド、ジ (ビフェニルメチル) メチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-  
ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (ビフェニルメチル)  
メチレン(シクロペンタジエニル) (3, 6-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウ  
ムジクロリド、ジ (ビフェニルメチル) メチレン(シクロペンタジエニル) (オクタ  
メチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (ビフェ  
25 ニルメチル) メチレン(シクロペンタジエニル) (ベンゾフルオレニル) ジルコニウ  
ムジクロリド、ジ (ビフェニルメチル) メチレン(シクロペンタジエニル) (ジベン  
ゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (ビフェニルメチル) メチレン(シ  
クロペンタジエニル) (オクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロ  
リド、ジ (ビフェニルメチル) メチレン(シクロペンタジエニル) (オクタメチルテ  
トラヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(ベンジル)

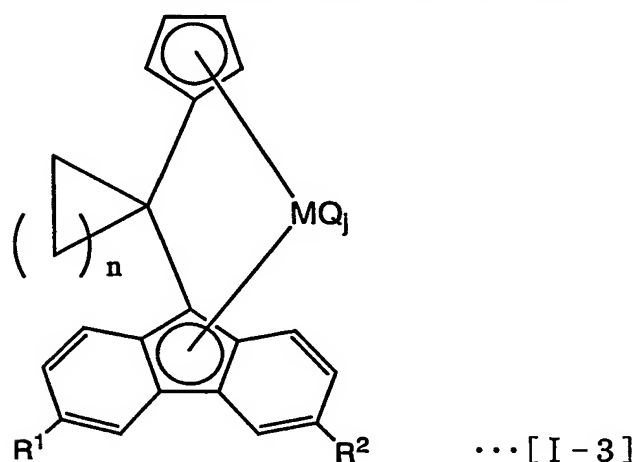
(フェネチル)メチレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(ベンジル) (フェネチル) メチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(ベンジル) (フェネチル) メチレン(シクロペンタジエニル) (3, 6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(ベンジル) (フェネチル) メチレン(シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(ベンジル) (n-ブチル) メチレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(ベンジル) (n-ブチル) メチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(ベンジル) (n-ブチル) メチレン(シクロペンタジエニル) (3, 6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(ベンジル) (n-ブチル) メチレン(シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(ベンジル) (クミル) メチレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(ベンジル) (クミル) メチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(ベンジル) (クミル) メチレン(シクロペンタジエニル) (3, 6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(ベンジル) (クミル) メチレン(シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(ベンジル) (シクロヘキシルメチル)メチレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(ベンジル) (シクロヘキシルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(ベンジル) (シクロヘキシルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル) (3, 6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(ベンジル) (シクロヘキシルメチル)メチレン(シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル) (フルオレニル)チタニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ tert-ブチルフルオレニル)チタニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル) (3, 6-ジ tert-ブチルフルオレニル)チタニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフ

- ルオレニル) チタニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ハフニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ハフニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ハフニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ハフニウムジクロリド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジブロミド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジブロミド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジブロミド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジブロミド、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジメチル、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジメチル、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジメチル、ジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジメチル、ジシクロヘキシルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジシクロヘキシルメチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジシクロヘキシルメチレン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジシクロヘキシルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(シクロヘキシル)(メチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(シクロヘキシル)(メチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(シクロヘキシル)(メチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(シクロヘキシル)(メチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(アダマンチル)(メチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、

(アダマンチル)(メチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(アダマンチル)(メチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、  
 5 (アダマンチル)(メチル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド等を例示することができる。

### メタロセン化合物 (W-3)

メタロセン化合物 (W-3) は下記一般式 [I-3] で表わされる。



10 一般式 [I-3] において、 $R^1$ 、 $R^2$  は水素、炭化水素基、ケイ素含有基およびハロゲン含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、 $R^1$ 、 $R^2$  が共に炭化水素基であることが好ましい。炭化水素基およびケイ素含有基は、前記メタロセン化合物 (W) で定義した基と同一である。ハロゲン含有基としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、トリフルオロメチル基などを挙げる  
 15 ことができる。

前記炭化水素の中でも、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、フェニル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、ベンジル基、クミル基が好ましく、メチル基、tert-ブチル基、フェニル基、クミル基が特に好ま  
 20 しく、tert-ブチル基が最も好ましい。

$n$  は 1 ~ 10 の整数であるが、この中では、 $n = 3$  または 4 が好ましい。

$Q$  および  $j$  の定義は、前記一般式 [I] で表わされるメタロセン化合物 (W) に

同一である。

一般式[I-3]で表わされるメタロセン化合物(W-3)を以下に例示する。

- シクロプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジメチル-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロブチリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジメチル-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロペンチリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジメチル-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジメチル-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘプチリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジメチル-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ  
5 tert-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロブチリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロペンチリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-フルオレニル)ジル  
10 コニウムジクロリド、シクロヘプチリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ  
15 tert-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロブチリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジクミル-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロブチリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジクミル-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロペンチリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジクミル-フルオレニル)ジル  
20 コニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジクミル-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘプチリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジクミル-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ(トリメチルシリル)-フルオレニル)ジル  
25 コニウムジクロリド、シクロブチリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ(トリメチルシリル)-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロペンチリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ(トリメチルシリル)-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ(トリメチルシリル)-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘプチリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ(トリメチルシリル)-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジフェニル-フルオレニル)ジ



5

10

15

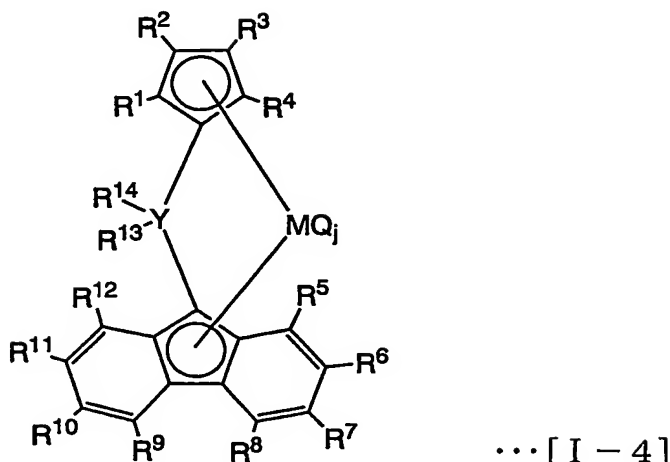
20

25

ル) (3, 6-ジ tert-フルオレニル) ジルコニウムジプロミド、シクロヘプチリデン  
(シクロペンタジエニル) (3, 6-ジ tert-フルオレニル) ジルコニウムジプロミド、  
シクロプロピリデン(シクロペンタジエニル) (3, 6-ジメチル-フルオレニル) ジル  
コニウムジメチル、シクロブチリデン(シクロペンタジエニル) (3, 6-ジメチル-フ  
5 ルオレニル) ジルコニウムジメチル、シクロペンチリデン(シクロペンタジエニ  
ル) (3, 6-ジメチル-フルオレニル) ジルコニウムジメチル、シクロヘキシリデン  
(シクロペンタジエニル) (3, 6-ジメチル-フルオレニル) ジルコニウムジメチル、シ  
クロヘプチリデン(シクロペンタジエニル) (3, 6-ジメチル-フルオレニル) ジルコ  
ニウムジメチル、シクロプロピリデン(シクロペンタジエニル) (3, 6-ジ tert-フル  
10 オレニル) ハフニウムジクロリド、シクロブチリデン(シクロペンタジエニ  
ル) (3, 6-ジ tert-フルオレニル) ハフニウムジクロリド、シクロペンチリデン(シ  
クロペンタジエニル) (3, 6-ジ tert-フルオレニル) ハフニウムジクロリド、シクロ  
ヘキシリデン(シクロペンタジエニル) (3, 6-ジ tert-フルオレニル) ハフニウムジ  
クロリド、シクロヘプチリデン(シクロペンタジエニル) (3, 6-ジ tert-フルオレニ  
15 ル) チタニウムジクロリド、シクロプロピリデン(シクロペンタジエニル) (3, 6-ジ  
tert-フルオレニル) チタニウムジクロリド、シクロブチリデン(シクロペンタジエ  
ニル) (3, 6-ジ tert-フルオレニル) チタニウムジクロリド、シクロペンチリデン  
(シクロペンタジエニル) (3, 6-ジ tert-フルオレニル) チタニウムジクロリド、シ  
クロヘキシリデン(シクロペンタジエニル) (3, 6-ジ tert-フルオレニル) チタニウ  
20 ムジクロリド、シクロヘプチリデン(シクロペンタジエニル) (3, 6-ジ tert-フルオ  
レニル) チタニウムジクロリドを例示することができる。

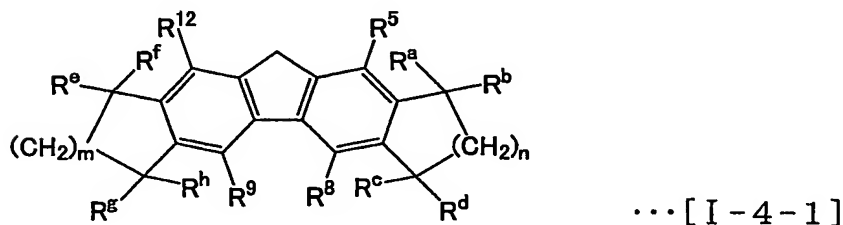
#### メタロセン化合物 (W-4)

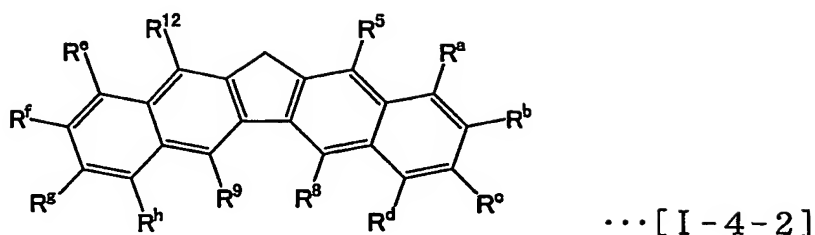
メタロセン化合物 (W-4) は下記一般式[I-4]で表わされる。



一般式[I-4]において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  は水素原子、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、 $R^{13}$  および  $R^{14}$  が互いに結合して環を形成してもよい。炭化水素基およびケイ素含有基は、前記メタロセン化合物 (W) で定義した基と同一である。前記一般式[I-4]における  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  は全て水素原子であることが好ましい。

一般式[I-4]で表わされる本発明の架橋メタロセン化合物 (W-4) のフルオレニル配位子において、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  から任意の組合せで選ばれる三つ以上の置換基は炭化水素基および／またはケイ素含有基であることが好ましく、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$  の四つの置換基が炭化水素基および／またはケイ素含有基であることが更に好ましく、 $R^6$  と  $R^7$  が互いに結合して環を形成し、 $R^{10}$  と  $R^{11}$  が互いに結合して環を形成していることが特に好ましい。二つの環は同一でも異なってもよい。このようなフルオレニル配位子としては、具体的に下記一般式[I-4-1]または一般式[I-4-1]で表わされるフルオレニル配位子を例示できる。



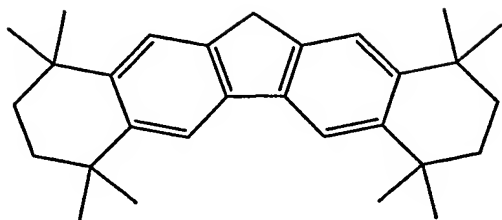


一般式[I-4-1]、[I-4-2]中、 $R^5$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{12}$ は前記一般式[I-4]  
 5 における定義と同様であり、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$ 、 $R^f$ 、 $R^g$ および $R^h$ は、  
 水素原子または炭素数1～5のアルキル基であり、具体的には水素原子、メチル  
 基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、アミ  
 ル基、*n*-ペンチル基を例示できる。一般式[I-4-1]中の $m$ 、 $n$ は1から3の整  
 数で互いに同一でも異なっても良く、 $m=n=1$ または $m=n=2$ がより好まし  
 10 い。

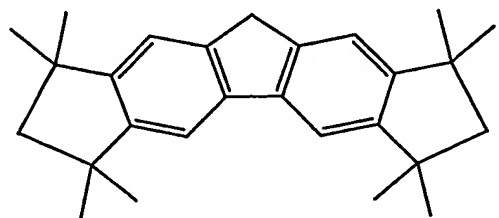
シクロペンタジエニル配位子とフルオレニル配位子を結ぶ共有結合原子 $Y$ は炭  
 素原子を示す。より具体的に述べるならば、 $-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C$   
 $(CH_3)_2-$ 、シクロヘキシリデン基、シクロヘキシレン基などの炭素原子数が2  
 ～20の飽和炭化水素基や、 $-CH(C_6H_5)-$ 、 $-C(CH_3)(C_6H_5)-$ 、  
 15  $-C(C_6H_5)_2-$ 、などの炭素数が6～20の不飽和炭化水素基などから成る架  
 橋部が挙げられる。

$Q$ および $j$ の定義は、前記一般式[I]で表わされるメタロセン化合物(W)に  
 同一である。

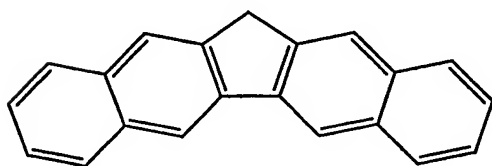
本発明のメタロセン化合物(W-4)の好ましい形態としては、式[I-4-3]  
 20 で示されるオクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレン、式[I-4-4]で示  
 されるオクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレン、および式[I-4-  
 5]で示されるジベンゾフルオレンを例示することができる。



... [I-4-3]



... [I-4-4]



... [I-4-5]

5

- このような化学構造式上の特徴を備えた本発明の化合物としては、シクロペンチリデン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、アダマンチリデン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、モノフェニルモノメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジエチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロペンチリデン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルテトラヒドロジシクロペン

10

15

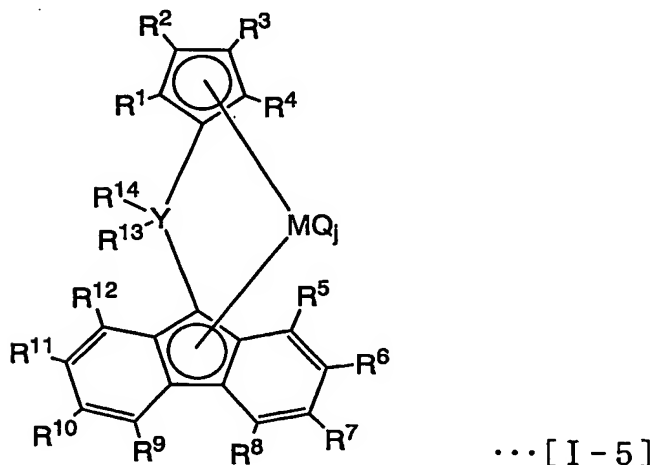
20

- タフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、アダマンチリデン(シクロペンタジエニル) (オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、モノフェニルモノメチルメチレン(シクロペンタジエニル) (オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル) (オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル) (オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル) (オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジエチルメチレン(シクロペンタジエニル) (オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロペンチリデン(シクロペンタジエニル) (ジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル) (ジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、アダマンチリデン(シクロペンタジエニル) (ジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、モノフェニルモノメチルメチレン(シクロペンタジエニル) (ジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル) (ジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル) (ジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル) (ジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジエチルメチレン(シクロペンタジエニル) (ジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロペンチリデン(シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ハフニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ハフニウムジクロリド、アダマンチリデン(シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ハフニウムジクロリド、モノフェニルモノメチルメチレン(シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ハフニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ハ

- フニウムジクロリド、ジ (*p*-トリル) メチレン(シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ハフニウムジクロリド、ジエチルメチレン(シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ハフニウムジクロリド、シクロペンチリデン(シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) チタニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) チタニウムジクロリド、アダマンチリデン(シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) チタニウムジクロリド、モノフェニルモノメチルメチレン(シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) チタニウムジクロリド、ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) チタニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) チタニウムジクロリド、ジ (*p*-トリル) メチレン(シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) チタニウムジクロリド、ジエチルメチレン(シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) チタニウムジクロリド等を例示することができる。

#### メタロセン化合物 (W-5)

メタロセン化合物 (W-5) は下記一般式 [I-5] で表わされる。



- 一般式 [I-5] において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  は水素原子、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよい。炭化水素基およびケイ素含有基は、前記メタロセン化合物

(W) で定義した基と同一である。

$R^1$  から  $R^4$  までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成していてもよい。このような置換シクロペンタジエニル基としては、インデニル、2-メチルインデニル、テトラヒドロインデニル、2-メチルテトラヒドロインデニル、2,2,4-トリメチルテトラヒドロインデニル、4-フェニルインデニル、2-メチル-4-フェニルインデニル、フルオレニル等が挙げられる。また、フルオレン環に置換する  $R^5$  ないし  $R^{12}$  の隣接した置換基互いに結合して環を形成していてもよい。このような置換フルオレニル基としては、ベンゾフルオレニル基、ジベンゾフルオレニル基、オクタヒドロジベンゾフルオレニル基、オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル基を例示することができる。

前記一般式 [I-5] における  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  は、重合活性向上、分子量調節剤としての水素との反応性向上およびメタロセン化合物合成上の容易さとそれに付随するメタロセン化合物の製造コスト低減の点から全て水素原子であることが好ましい。

前記一般式 [I-5] において、フルオレン環に置換する  $R^5$  ないし  $R^{12}$  のうち、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$  の任意の二つ以上は、重合活性向上および生成ポリオレフィンの分子量向上の点から炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基であることが好ましい。ここで炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、アリル(allyl)基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、アミル基、*n*-ペンチル基等を例示することができる。これらの中では配位子の合成上の容易さから左右対称、すなわち  $R^6$  と  $R^{10}$  が同一の基であり、 $R^7$  と  $R^{11}$  は同一の基であることが好ましい。このような好ましい態様の中には、 $R^6$  と  $R^7$  が脂肪族環を形成し、且つ  $R^{10}$  と  $R^{11}$  が脂肪族環と同一な脂肪族環を形成している架橋メタロセン化合物も含まれる。

上記一般式 [I-5] において、Y はケイ素、ゲルマニウムおよびスズ原子から選ばれる。上記一般式 [1] における Y に結合した二つの置換基、 $R^{13}$  および  $R^{14}$  は前記の炭化水素基から選ばれ、相互に同一でも異なってもよく、また  $R^{13}$  および  $R^{14}$  が互いに結合して環を形成してもよい。配位子合成上の容易さから  $R^{13}$  と  $R^{14}$  は同一であることが好ましい。前記炭化水素の中でも、メチル基、エチル基、



n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、フェニル基、m-トリル基、p-トリル基が好ましく、メチル基、フェニル基、シクロヘキシル基が特に好ましい。

- 5 Qおよびjの定義は、前記一般式[I]で表わされるメタロセン化合物(W)に同一である。

本発明の好ましいメタロセン化合物(W-5)を以下に例示する。

- ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロ  
リド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)ジ  
10 ルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-  
ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(シクロペンタ  
ジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジク  
ロリド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウム  
ジメチル、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニ  
15 ル)ジルコニウムジメチル、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ  
tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジメチル、ジメチルシリレン(シクロペン  
タジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジ  
メチル、ジエチルシリレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウム  
ジクロリド、ジエチルシリレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフル  
20 オレニル)ジルコニウムジクロリド、ジエチルシリレン(シクロペンタジエニ  
ル)(2,7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジエチルシリレン(シ  
クロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリ  
ド、ジエチルシリレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベン  
ゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジエチルシリレン(シクロペンタジエ  
25 ニル)(フルオレニル)ジルコニウムジメチル、ジエチルシリレン(シクロペンタジ  
エニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジメチル、ジエチルシリ  
レン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジメチル、  
ジエチルシリレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジ  
ルコニウムジメチル、ジエチルシリレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオ

- クタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジ-n-プロピルシリレン(シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ-n-プロピルシリレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ-n-プロピルシリレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ-n-プロピルシリレン(シクロペンタジエニル) (3, 6-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ-n-プロピルシリレン(シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ-n-プロピルシリレン(シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジ-n-プロピルシリレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジ-n-プロピルシリレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチルフルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジ-n-プロピルシリレン(シクロペンタジエニル) (3, 6-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジ-n-プロピルシリレン(シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジイソプロピルシリレン(シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジイソプロピルシリレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジイソプロピルシリレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジイソプロピルシリレン(シクロペンタジエニル) (3, 6-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジイソプロピルシリレン(シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジイソプロピルシリレン(シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジイソプロピルシリレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジイソプロピルシリレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチルフルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジイソプロピルシリレン(シクロペンタジエニル) (3, 6-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジイソプロピルシリレン(シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジ-n-ブチルシリレン(シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ-n-ブチルシリレン(シクロペンタジエニル)

- ル) (2, 7-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ-n-ブチルシリレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ-n-ブチルシリレン(シクロペンタジエニル) (3, 6-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ-n-ブチルシリレン(シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ-n-ブチルシリレン(シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジ-n-ブチルシリレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジ-n-ブチルシリレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチルフルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジ-n-ブチルシリレン(シクロペンタジエニル) (3, 6-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジ-n-ブチルシリレン(シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジイソブチルシリレン(シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジイソブチルシリレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジイソブチルシリレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジイソブチルシリレン(シクロペンタジエニル) (3, 6-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジイソブチルシリレン(シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジイソブチルシリレン(シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジイソブチルシリレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジイソブチルシリレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジイソブチルシリレン(シクロペンタジエニル) (3, 6-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジイソブチルシリレン(シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジ-tert-ブチルシリレン(シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ-tert-ブチルシリレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ-tert-ブチルシリレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ-tert-ブチルシリレン(シクロペンタジエ

- ニル) (3, 6-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ-tert-ブチルシリレン(シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ-tert-ブチルシリレン(シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジ-tert-ブチルシリレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジ-tert-ブチルシリレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチルフルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジ-tert-ブチルシリレン(シクロペンタジエニル) (3, 6-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジ-tert-ブチルシリレン(シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジシクロペンチルシリレン(シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジシクロペンチルシリレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジシクロペンチルシリレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジシクロペンチルシリレン(シクロペンタジエニル) (3, 6-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジシクロペンチルシリレン(シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジシクロペンチルシリレン(シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジシクロペンチルシリレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジシクロペンチルシリレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチルフルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジシクロペンチルシリレン(シクロペンタジエニル) (3, 6-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジシクロペンチルシリレン(シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジシクロヘキシルシリレン(シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジシクロヘキシルシリレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジシクロヘキシルシリレン(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジメチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジシクロヘキシルシリレン(シクロペンタジエニル) (3, 6-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジシクロヘキシルシリレン(シクロペンタジエニル) (オクタメチルオク

- タヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジシクロヘキシルシリレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジシクロヘキシルシリレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジシクロヘキシルシリレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジメチルフルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジシクロヘキシルシリレン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジシクロヘキシルシリレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジシクロヘプチルシリレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジシクロヘプチルシリレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジシクロヘプチルシリレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジメチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジシクロヘプチルシリレン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジシクロヘプチルシリレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジシクロヘプチルシリレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジシクロヘプチルシリレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジシクロヘプチルシリレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジメチルフルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジシクロヘプチルシリレン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジシクロヘプチルシリレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジフェニルシリレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジメチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン(シクロペンタジエニル)(3, 6-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジフェニルシリレン(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジフェニルシ

- リレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジメチル、ジフェニルシリレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジメチル、ジフェニルシリレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジメチル、ジ(m-トリル)
- 5 シリレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリル)シリレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリル)シリレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリル)シリレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、
- 10 ジ(m-トリル)シリレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(m-トリル)シリレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジメチル、ジ(m-トリル)シリレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジメチル、ジ(m-トリル)シリレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジメチル、
- 15 ジ(m-トリル)シリレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジメチル、ジ(m-トリル)シリレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジメチル、ジ(p-トリル)シリレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)シリレン(シクロペンタジエニル)(2,7-
- 20 ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)シリレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)シリレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)シリレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジ(p-
- 25 トリル)シリレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジメチル、ジ(p-トリル)シリレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジメチル、ジ(p-トリル)シリレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジメチル、ジ(p-トリル)シリレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジメチル、ジ

(p-トリル)シリレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジメチル、1-シラシクロペンチリデン基(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、1-シラシクロペンチリデン基(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、1-シラシクロペンチリデン基(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、1-シラシクロペンチリデン基(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、1-シラシクロペンチリデン基(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、1-シラシクロペンチリデン基(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジメチル、1-シラシクロペンチリデン基(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジメチル、1-シラシクロペンチリデン基(シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジメチル、1-シラシクロペンチリデン基(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジメチル、1-シラシクロペンチリデン基(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジメチル等を例示することができる。

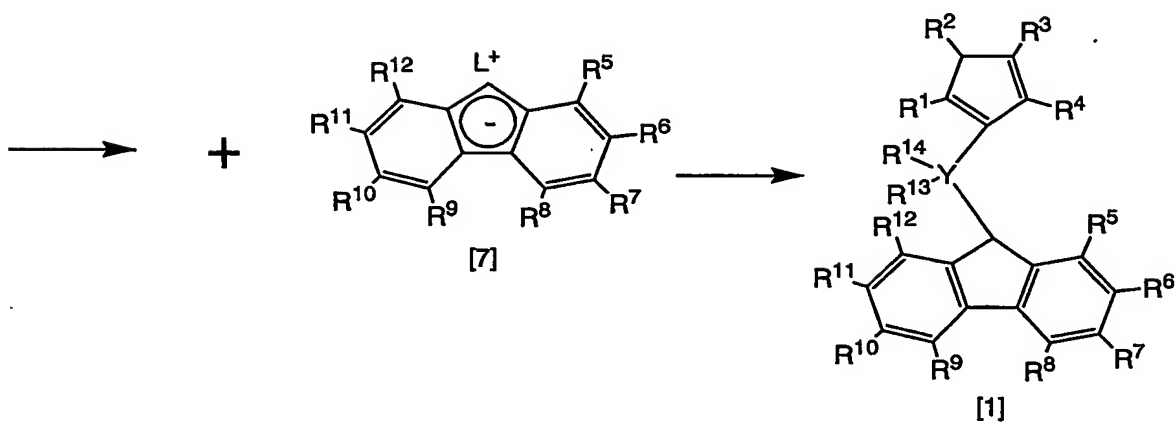
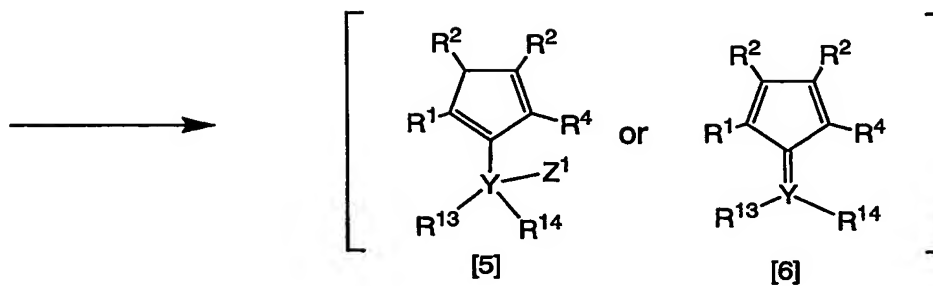
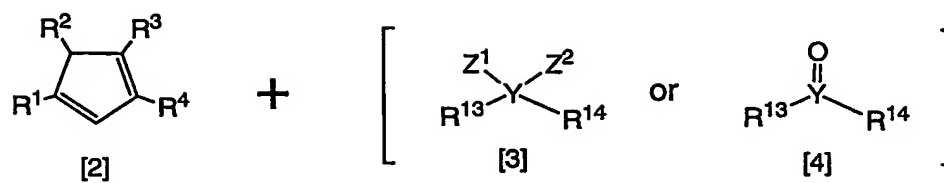
以上、架橋メタロセン化合物(W)の中の、好ましいメタロセン化合物(W-1)～(W-5)について詳説した。これらのメタロセン化合物(W-1)～(W-5)のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は全て水素原子であることが、重合活性などの視点から好ましい。

#### 〔メタロセン化合物の製造方法〕

本発明のメタロセン化合物(W)は公知の方法によって製造可能であり、特に製造法が限定されるわけではない。公知の製造方法として例えば、本出願人によるWO01/27174号公報が挙げられる。例えば、一般式[I]で表わされるメタロセン化合物(W)は次のステップによって製造可能である。

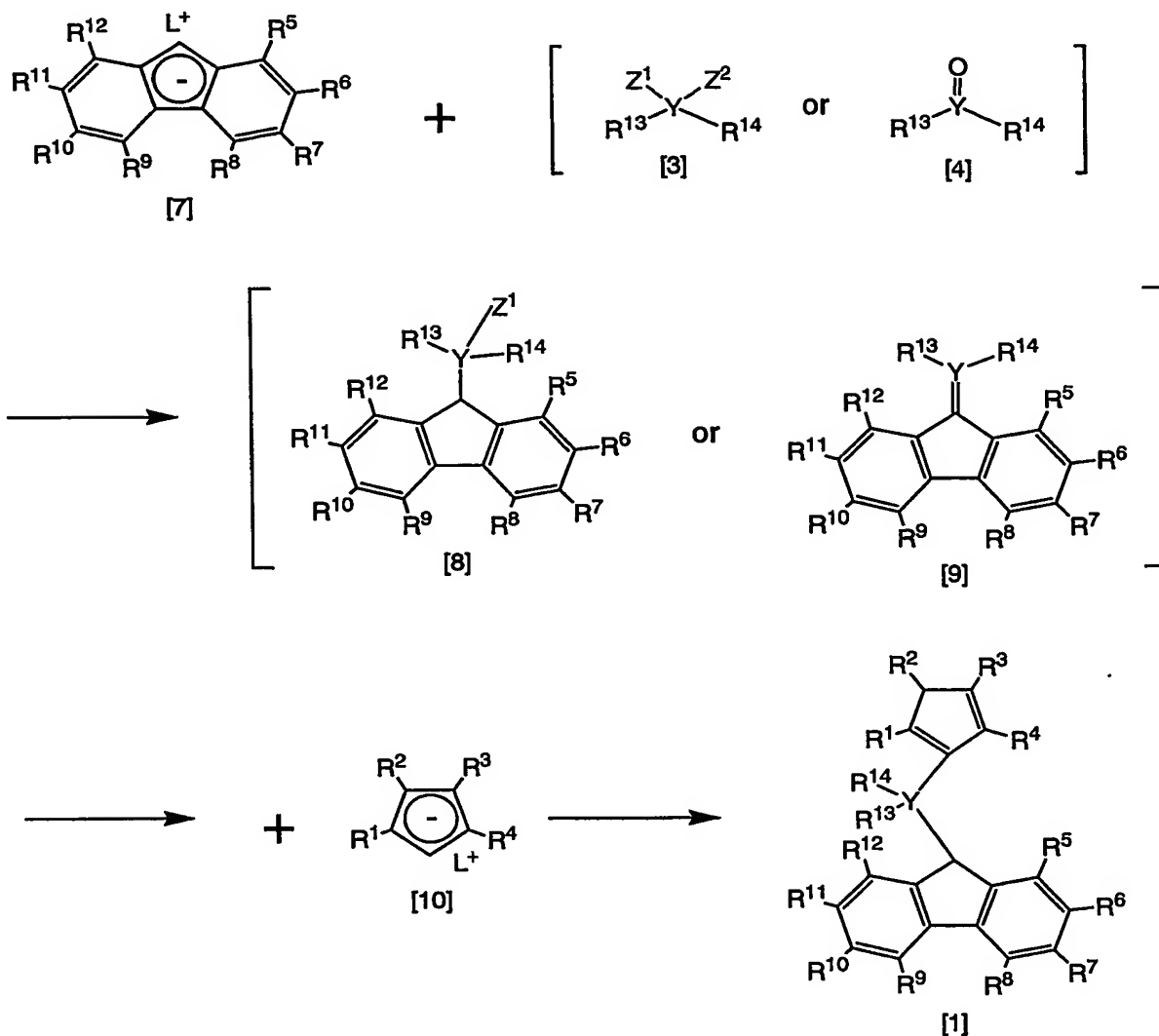
まず一般式[I]の前駆体化合物[1]は、製法[A]または[B]のような方法で製造することができる。

[A]





[B]



(式中、 $R^1 \sim R^{14}$ 、Yは前記一般式[I]と同一であり、Lはアルカリ金属である。Z<sup>1</sup>、Z<sup>2</sup>はハロゲンまたはアニオン配位子であり、これらは同一でも、または異なる組合せでもよい。また、[2]および[5]はそれぞれシクロペンタジエニル環における2重結合の位置のみが異なる異性体の存在を考えることができ、それらのうちの一種のみ例示してあるが、シクロペンタジエニル環における2重結合の位置のみが異なる他の異性体であっても良く、またはそれらの混合物であっても良い。)

上記製法[A]および[B]の反応に用いられるアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウムまたはカリウムが挙げられ、アルカリ土類金属としてはマグネ

シウム、カルシウムが挙げられる。また、ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。アニオン配位子の具体例としては、メトキシ、tert-ブトキシ、フェノキシ等のアルコキシ基、アセテート、ベンゾエート等のカルボキシレート基、メシレート、トシレート等のスルホネート基等が挙げられる。

- 5 次に、一般式[1]の前駆体化合物からメタロセン化合物を製造する例を以下に示すが、これは発明の範囲を制限するものではなく、公知のいかなる方法で製造されてもよい。

製法[A]または[B]の反応で得られた一般式[1]の前駆体化合物は、有機溶媒中でアルカリ金属、水素化アルカリ金属または有機アルカリ金属と、反応温度  
10 が $-80^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲で接触させることで、ジアルカリ金属塩とする。

上記反応で用いられる有機溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、デカリン等の脂肪族炭化水素、またはベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、またはTHF、ジ-n-ブチルエーテル、ジオキサン、1、  
2-ジメトキシエタン等のエーテル、またはジクロロメタン、クロロホルム等のハ  
15 ロゲン化炭化水素等が挙げられる。

また上記反応で用いられるアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられ、水素化アルカリ金属としては、水素化ナトリウム、水素化カリウム等が挙げられ、有機アルカリ金属としては、メチルリチウム、ブチルリチウム、フェニルリチウム等が挙げられる。

- 20 次に上記の該ジアルカリ金属塩を、一般式[11]



(式中、Mはチタン、ジルコニウムおよびハフニウムから選ばれた金属であり、Zはハロゲン、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、kは3～6の整数である。)

- 25 で表される化合物と、有機溶媒中で反応させることで、一般式[I]で表されるメタロセン化合物を合成することができる。

一般式[11]で表される化合物の好ましい具体的として、三価または四価のチタニウムフッ化物、塩化物、臭化物及びヨウ化物、四価のジルコニウムフッ化物、塩化物、臭化物及びヨウ化物、四価のハフニウムフッ化物、塩化物、臭化物及び

ヨウ化物、またはこれらのTHF、ジ-n-ブチルエーテル、ジオキサンまたは1,2-ジメトキシエタン等のエーテル類との錯体を挙げることもできる。

また、用いられる有機溶媒としては前記と同様のものを挙げることもできる。  
 5    該ジアルカリ金属塩と一般式[11]で表される化合物との反応は、好ましくは等モル反応で行い、前記の有機溶媒中で、反応温度が $-80^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲で行うことができる。

反応で得られたメタロセン化合物は、抽出、再結晶、昇華等の方法により、単離・精製を行うことができる。また、このような方法で得られる本発明の架橋メ  
 10    タロセン化合物は、プロトン核磁気共鳴スペクトル、 $^{13}\text{C}$ 核磁気共鳴スペクトル、質量分析、および元素分析などの分析手法を用いることによって同定される。

#### 〔オレフィン重合触媒〕

次に本発明のメタロセン化合物(W)を、オレフィン重合触媒として用いる場合の好ましい態様について説明する。

15    本発明のメタロセン化合物(W)をオレフィン重合触媒として用いる場合、触媒成分は、

(A) 前記のメタロセン化合物(W)

(B) (B-1) 有機金属化合物、(B-2) 有機オキシアルミニウム化合物、および(B-3) 架橋メタロセン化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物、から選ばれる  
 20    少なくとも1種の化合物を含んでなる。以下、各成分について具体的に説明する。

(B-1) 有機金属化合物

本発明で用いられる(B-1) 有機金属化合物として、具体的には下記のような周期律表第1、2族および第12、13族の有機金属化合物が用いられる。

25    (B-1a) 一般式  $\text{R}^a_m \text{Al}(\text{OR}^b)_n \text{H}_p \text{X}_q$

(式中、 $\text{R}^a$  および  $\text{R}^b$  は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは $0 < m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、pは $0 \leq p < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m + n + p + q = 3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物。このよう

な化合物の具体例として、トリメチルアルミニウム、トリ-*n*-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジイソブチルアルミニウムハイドライドを例示することができる。

(B-1b) 一般式  $M^2 Al R^a_4$

- 5 (式中、 $M^2$  はLi、NaまたはKを示し、 $R^a$  は炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示す。)で表される周期律表第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。このような化合物としては、 $Li Al (C_2H_5)_4$ 、 $Li Al (C_7H_{15})_4$ などを例示することができる。

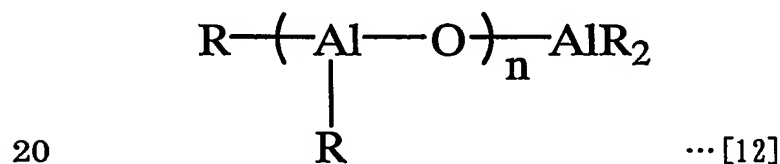
(B-1c) 一般式  $R^a R^b M^3$

- 10 (式中、 $R^a$  および $R^b$  は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 $M^3$  はMg、ZnまたはCdである。)で表される周期律表第2族または第12族金属のジアルキル化合物。

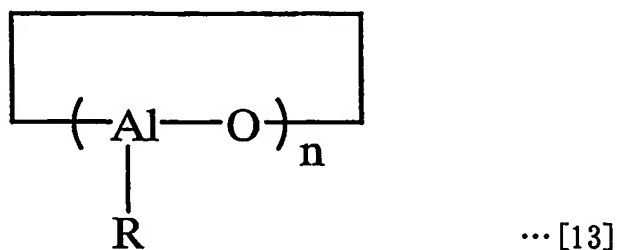
上記の有機金属化合物(B-1)のなかでは、有機アルミニウム化合物が好ましい。また、このような有機金属化合物(B-1)は、1種単独で用いてもよいし2種以上組み合わせて用いてもよい。

(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物

本発明で用いられる(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよい。具体的には、下記一般式[12]



および/または一般式[13]



(ここで、Rは炭素数1～10の炭化水素基、nは2以上の整数を示す。)で代表される化合物を挙げることができ、特にRがメチル基であるメチルアルミノキサンでnが3以上、好ましくは10以上のものが利用される。これらアルミノキサン類に若干の有機アルミニウム化合物が混入していても差し支えない。また

5 特開平 2-78687 号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。特開平 2-167305 号公報に記載されている有機アルミニウムオキシ化合物、特開平 2-24701 号公報、特開平 3-103407 号公報に記載されている二種類以上のアルキル基を有するアルミノキサンなども好適に利用できる。

10 従来公知のアルミノキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができ、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。

(1) 吸着水を含む化合物または結晶水を含む塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキル

15 アルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、n-ブチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸気を作用させる方法。

20 (3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

なお該アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含むしてもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物

25 を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記(B-1a)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。

上記のような有機アルミニウム化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

- 5      また本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するA1成分がA1原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であるもの、すなわちベンゼンに対して不溶性または難溶性であるものが好ましい。これらの有機アルミニウムオキシ化合物(B-2)は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

- 10      (B-3) 遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物

本発明の架橋メタロセン化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物(B-3)(以下、「イオン化イオン性化合物」という。)としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、USP5321106号などに記載  
15      されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げるができる。さらに、ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物も挙げる  
ことができる。このようなイオン化イオン性化合物(B-3)は、1種単独でまたは2  
種以上組み合わせて用いられる。

- 20      本発明の架橋メタロセン化合物をオレフィン重合触媒として使用する場合、助触媒成分としてのメチルアルミノキサンなどの有機アルミニウムオキシ化合物(B-2)とを併用すると、オレフィン化合物に対して特に高い重合活性を示す。

- 25      また、本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記遷移金属化合物(A)、(B-1)有機金属化合物、(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-3)イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物(B)とともに、必要に応じて担体(C)を用いることもできる。

#### (C) 担体

本発明で用いられる(C)担体は、無機または有機の化合物であって、顆粒状ないしは微粒子状の固体である。このうち無機化合物としては、多孔質酸化物、無機塩化物、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物が好ましい。

多孔質酸化物として、具体的には $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ThO}_2$ など、またはこれらを含む複合物または混合物を使用、例えば天然または合成ゼオライト、 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ などを使用することができる。これらのうち、 $\text{SiO}_2$ および／または $\text{Al}_2\text{O}_3$ を主成分とするものが好ましい。このような多孔質酸化物は、種類および製法によりその性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる担体は、粒径が0.5～300  $\mu\text{m}$ 、好ましくは1.0～200  $\mu\text{m}$ であって、比表面積が50～1000  $\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは100～700  $\text{m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、細孔容積が0.3～3.0  $\text{cm}^3/\text{g}$ の範囲にあることが望ましい。このような担体は、必要に応じて100～1000℃、好ましくは150～700℃で焼成して使用される。

無機塩化物としては、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{MgBr}_2$ 、 $\text{MnCl}_2$ 、 $\text{MnBr}_2$ 等が用いられる。無機塩化物は、そのまま用いてもよいし、ボールミル、振動ミルにより粉碎した後、用いてもよい。また、アルコールなどの溶媒に無機塩化物を溶解させた後、析出剤によって微粒子状に析出させたものを用いることもできる。

本発明で用いられる粘土は、通常粘土鉱物を主成分として構成される。また、本発明で用いられるイオン交換性層状化合物は、イオン結合などによって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造を有する化合物であり、含有するイオンが交換可能なものである。大部分の粘土鉱物はイオン交換性層状化合物である。また、これらの粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物としては、天然産のものに限らず、人工合成物を使用することもできる。また、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物として、粘土、粘土鉱物、また、六方細密パッキング型、アンチモン型、 $\text{CdCl}_2$ 型、 $\text{CdI}_2$ 型などの層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物などを例示することができる。このような粘土、粘土鉱物としては、カオリン、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、アロフェン、ヒシングエル石、パイロフィライト、ウンモ群、モンモリロナイト群、パーミキュライト、リョクデイ石群、パリゴルスカイト、カオリナイト、ナクライト、ディッカイト、ハロイサイトなどが挙げられ、イオン交換性層状化合物としては、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{KPO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、

$\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\gamma\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{NH}_4\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ などの多価金属の結晶性酸性塩などが挙げられる。本発明で用いられる粘土、粘土鉱物には、化学処理を施すことも好ましい。化学処理としては、表面に付着している不純物を除去する表面処理、粘土の結晶構造に影響を与える処理など、何れも使用できる。化学処理として具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理などが挙げられる。

本発明で用いられるイオン交換性層状化合物は、イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと交換することにより、層間が拡大した状態の層状化合物であってもよい。このような嵩高いイオンは、層状構造を支える支柱的な役割を担っており、通常、ピラーと呼ばれる。また、このように層状化合物の層間に別の物質を導入することをインターカレーションという。インターカレーションするゲスト化合物としては、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{ZrCl}_4$ などの陽イオン性無機化合物、 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OR})_4$ 、 $\text{PO}(\text{OR})_3$ 、 $\text{B}(\text{OR})_3$ などの金属アルコキシド（Rは炭化水素基など）、 $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}]^{7+}$ 、 $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{14}]^{2+}$ 、 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6]^+$ などの金属水酸化物イオンなどが挙げられる。これらの化合物は単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。また、これらの化合物をインターカレーションする際に、 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Al}(\text{OR})_3$ 、 $\text{Ge}(\text{OR})_4$ などの金属アルコキシド（Rは炭化水素基など）などを加水分解して得た重合体、 $\text{SiO}_2$ などのコロイド状無機化合物などを共存させることもできる。また、ピラーとしては、上記金属水酸化物イオンを層間にインターカレーションした後に加熱脱水することにより生成する酸化物などが挙げられる。これらのうち、好ましいものは粘土または粘土鉱物であり、特に好ましいものはモンモリロナイト、バーミキュライト、ペクトライト、テニオライトおよび合成雲母である。

有機化合物としては、粒径が0.5～300  $\mu\text{m}$ の範囲にある顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素原子数が2～14の $\alpha$ -オレフィンを主成分として生成される（共）重合体またはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される（共）重合体、およびそれらの変成体を例示することができ



る。

本発明に係るオレフィン重合用触媒は、本発明の架橋メタロセン化合物（A）、  
（B-1）有機金属化合物、（B-2）有機アルミニウムオキシ化合物、および（B-3）イ  
オン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物（B）、必要に応じて  
5 担体（C）と共に、必要に応じて後述するような特定の有機化合物成分（D）を  
含むこともできる。

（D）有機化合物成分

本発明において、（D）有機化合物成分は、必要に応じて、重合性能および生  
成ポリマーの物性を向上させる目的で使用される。このような有機化合物として  
10 は、アルコール類、フェノール性化合物、カルボン酸、リン化合物およびスルホ  
ン酸塩等が挙げられるが、この限りではない。

重合の際には、各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような  
方法が例示される。

- （1）成分（A）を単独で重合器に添加する方法。
- 15 （2）成分（A）をおよび成分（B）を任意の順序で重合器に添加する方法。
- （3）成分（A）を担体（C）に担持した触媒成分、成分（B）を任意の順序で重  
合器に添加する方法。
- （4）成分（B）を担体（C）に担持した触媒成分、成分（A）を任意の順序で重  
合器に添加する方法。
- 20 （5）成分（A）と成分（B）とを担体（C）に担持した触媒成分を重合器に添加  
する方法。

上記の（2）～（5）の各方法においては、各触媒成分の少なくとも2つ以上は予  
め接触されていてもよい。

成分（B）が担持されている上記（4）、（5）の各方法においては、必要に応じて  
25 担持されていない成分（B）を、任意の順序で添加してもよい。この場合成分（B）  
は、同一でも異なってもよい。

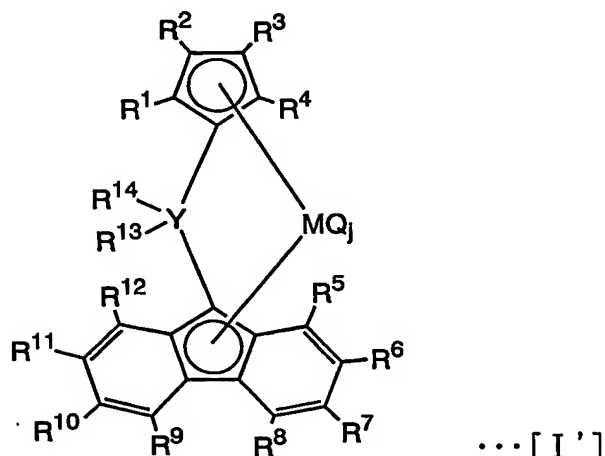
また、上記の成分（C）に成分（A）が担持された固体触媒成分、成分（C）  
に成分（A）および成分（B）が担持された固体触媒成分は、オレフィンが予備  
重合されていてもよく、予備重合された固体触媒成分上に、さらに、触媒成分が

担持されていてもよい。

# 〔オレフィンの重合方法〕

本発明においては前記のメタロセン化合物（W）に代えて、下記一般式〔I'〕

5 で表わされるメタロセン化合物（W'）を使用することもできる。



一般式〔I'〕において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup> は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>が互いに結合して環を形成してもよい。

本発明の重合方法で用いられるメタロセン化合物（W'）に用いられる置換フルオレニル基において重要であることは、前記一般式〔I'〕におけるR<sup>5</sup>からR<sup>12</sup>が同時に水素ではないことである。フルオレニル基のいずれか一つ以上の水素原子が置換されていることによって高い重合活性が発現する。置換フルオレニル基の更に好ましい態様は前記一般式〔I'〕におけるR<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>の任意の二つ以上の置換基が総炭素数1から20の炭化水素基、ケイ素含有基である。

さらに該メタロセン化合物の製造容易性やオレフィン重合活性の観点から、R<sup>6</sup>とR<sup>11</sup>が同一の基であるか、R<sup>7</sup>とR<sup>10</sup>が同一の基であることが特に好ましい。なお、前記炭化水素基および前記ケイ素含有基としては、前記一般式〔I〕で表わされるメタロセン化合物（W）で例示した基と同様な基を例示できる。MはTi、ZrまたはHfであり、Yは炭素、ケイ素、ゲルマニウムまたはスズである。

Qおよびjの定義は、前記一般式〔I〕で表わされるメタロセン化合物（W）に

同一である。

前記一般式[I']で表わされるメタロセン化合物(W')のうち、R<sup>13</sup>とR<sup>14</sup>がフェニル基、メチル基またはシクロヘキシリデン基であり、Yが炭素である化合物をより好ましく使用することができる。

- 5      このような化学構造式上の特徴を備えた本発明の化合物としては、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ハフニウムジクロリド、ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ハフニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)ハフニウムジクロリド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)チタニウムジクロリド、ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)チタニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ tert-ブチルフルオレニル)チタニウムジクロリド等を例示することができる。
- 10  
15  
20

メタロセン化合物(W')をオレフィン重合触媒として用いる場合、前記メタロセン化合物(W)から重合触媒触を調製する記載方法と同様な調整方法が適用される。

- 本発明に係るオレフィンの重合方法では、前記メタロセン化合物(W)を含む  
25   オレフィン重合用触媒、或いは前記メタロセン化合物(W')を含むオレフィン重合用触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合することによりオレフィン重合体を得る。

本発明では、重合は溶液重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法のいずれにおいても実施できる。液相重合法において用いられる不活性炭化水素媒

体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などを挙げることができ、  
5 オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、オレフィンの重合を行うに際して、成分（A）は、反応容積1リットル当り、通常 $10^{-9} \sim 10^{-1}$ モル、好ましくは $10^{-8} \sim 10^{-2}$ モルになるような量で用いられる。

10 成分（B-1）は、成分（B-1）と、成分（A）中の全遷移金属原子（M）とのモル比〔（B-1）/M〕が通常0.01～5000、好ましくは0.05～2000となるような量で用いられる。成分（B-2）は、成分（B-2）中のアルミニウム原子と、成分（A）中の全遷移金属（M）とのモル比〔（B-2）/M〕が、通常10～5000、好ましくは20～2000となるような量で用いられる。成分（B-3）は、成分（B-3）と、成分  
15 成分（A）中の遷移金属原子（M）とのモル比〔（B-3）/M〕が、通常1～10、好ましくは1～5となるような量で用いられる。

成分（D）は、成分（B）が成分（B-1）の場合には、モル比〔（D）/（B-1）〕が通常0.01～10、好ましくは0.1～5となるような量で、成分（B）が成分（B-2）の場合には、モル比〔（D）/（B-2）〕が通常0.01～2、好ましくは0.  
20 005～1となるような量で、成分（B）が成分（B-3）の場合は、モル比（D）/（B-3）〕が通常0.01～10、好ましくは0.1～5となるような量で用いられる。

また、このようなオレフィン重合触媒を用いたオレフィンの重合温度は、通常-50～+200℃、好ましくは0～170℃の範囲である。重合圧力は、通常常圧～10MPaゲージ圧、好ましくは常圧～5MPaゲージ圧の条件下であり、  
25 重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。得られるオレフィン重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによっても調節することができる。さらに、使用する成分（B）の量により調節することもできる。水素を添加する場合、その量はオレ

フィン 1 kg あたり 0.001 ~ 100 NL 程度が適当である。

本発明において、重合反応に供給されるオレフィン、エチレンおよび  $\alpha$ -オレフィンから選ばれる 1 種以上のモノマーであり、モノマーの少なくとも 1 種がエチレンである。 $\alpha$ -オレフィンとしては、炭素原子数が 3 ~ 20、好ましくは 3 ~ 10 の直鎖状または分岐状の  $\alpha$ -オレフィン、たとえばプロピレン、1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセなどである。また本発明の重合方法においては、炭素原子数が 3 ~ 30、好ましくは 3 ~ 20 の環状オレフィン、たとえばシクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル 1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン；極性モノマー、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ビスクロ(2,2,1)-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸無水物などの  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸、およびこれらのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、亜鉛塩、マグネシウム塩、カルシウム塩などの金属塩；アクリル酸メチル、アクリル酸 *n*-ブチル、アクリル酸 *n*-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 *n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 *tert*-ブチル、アクリル酸 2-(*n*-ブチル)ヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸 *n*-ブチル、メタクリル酸 *n*-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 *n*-ブチル、メタクリル酸イソブチルなどの  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニルなどのビニルエステル類；アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸モノグリシジルのエステルなどの不飽和グリシジルなどを挙げることができる。また、ビニルシクロヘキサン、ジエンまたはポリエン；芳香族ビニル化合物、例えばスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o,p*-ジメチルスチレン、*o*-(*n*-ブチル)スチレン、*m*-(*n*-ブチル)スチレン、*p*-(*n*-ブチル)スチレンなどのモノもしくはポリアルキルスチレン；メトキシスチレン、エトキシスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、

ビニルベンジルアセテート、ヒドロキシスチレン、*o*-クロロスチレン、*p*-クロロスチレン、ジビニルベンゼンなどの官能基含有スチレン誘導体；および 3-フェニルプロピレン、4-フェニルプロピレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどを反応系に共存させて重合を進めることもできる。

- 5 本発明の重合方法においては、モノマーの少なくとも1種がエチレンである。モノマーが二種以上である場合には、ポリマー中のエチレンの割合が50モル%を超えるエチレン系重合体を得られるように重合することが好ましい。

#### 発明の効果

- 10 本発明の架橋メタロセン化合物を含むオレフィン重合触媒存在下でオレフィン単独重合または共重合させることによって、高い重合活性でオレフィン単独重合体または共重合体を与える。

#### 実施例

- 15 以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

メタロセン化合物およびその前駆体の構造は、270 MHz  $^1\text{H}$ -NMR（日本電子GSH-270）、FD-質量分析（日本電子SX-102A）等を用いて決定した。

- 20 次に、本発明の遷移金属化合物を含む触媒の存在下、オレフィンの重合によって得られる重合体の物性・性状を測定する方法を下記した。

〔重量平均分子量（Mw）、数平均分子量（Mn）〕

- 25 ウォーターズ社製GPC-150Cを用い、以下のようにして測定した。分離カラムは、TSKgel GMH6-HT及びTSKgel GMH6-HTLであり、カラムサイズはそれぞれ内径7.5 mm、長さ600 mmであり、カラム温度は140℃とし、移動相には *o*-ジクロロベンゼン（和光純薬工業）および酸化防止剤としてBHT（武田薬品）0.025重量%を用い、1.0 ml/分で移動させ、試料濃度は0.1重量%とし、試料注入量は500マイクロリットルとし、検出器として示差屈折計を用いた。標準ポリスチレンは、分子量がMw<100

0 および  $M_w > 4 \times 10^6$  については東ソー社製を用い、 $1000 \leq M_w \leq 4 \times 10^6$  についてはプレッシャーケミカル社製を用いた。

〔極限粘度 ( $[\eta]$ )〕

5 デカリン溶媒を用いて、135℃で測定した値である。すなわち造粒ペレット約20mgをデカリン15mlに溶解し、135℃のオイルバス中で比粘度  $\eta_{sp}$  を測定する。このデカリン溶液にデカリン溶媒を5ml追加して希釈後、同様に比粘度  $\eta_{sp}$  を測定する。この希釈操作をさらに2回繰り返し、濃度 (C) を0に外挿した時の  $\eta_{sp}/C$  の値を極限粘度として求める。

$$[\eta] = \lim (\eta_{sp}/C) \quad (C \rightarrow 0)$$

10 〔メルトフローレート ( $MFR_{21.6}$ 、 $MFR_{10}$ 、 $MFR_{2.16}$ )〕

ASTM D-1238の標準法により、190℃、21.6kg荷重下、10kg荷重下、または2.16kg荷重下で測定された数値である。

〔密度〕

15 190℃に設定した神藤金属工業社製油圧式熱プレス機を用い、100kg/cm<sup>2</sup>の圧力で0.5mm厚のシートを成形し（スペーサー形状：240×240×0.5mm厚の板に45×45×0.5mm、9個取り）、20℃に設定した別の神藤金属工業社製油圧式熱プレス機を用い、100kg/cm<sup>2</sup>の圧力で圧縮することで冷却して測定用試料を作成した。熱板は5mm厚のSUS板を用いた。

20 このプレスシートを120℃で1時間熱処理し、1時間かけて直線的に室温まで徐冷したのち、密度勾配管で測定した。

〔公知メタロセン化合物の合成方法〕

なお、以下の公知のメタロセン化合物は、文献または特許に記載の方法により合成を行なった。

25 1) ジメチルメチレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -フルオレニル)ジルコニウムジクロリド；特開平 2-41303 に記載の方法で合成した。

2) ジフェニルメチレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -フルオレニル)ジルコニウムジクロリド；特開平 2-274703 に記載の方法で合成した。

3) シクロヘキシリデン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -フルオレニル)ジルコニウムジクロリド；特開平 3-193797 に記載の方法で合成した。

- 4) ジメチルシリレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -フルオレニル)ジルコニウムジクロリド; *J. Organomet. Chem.*, **497**, 1 (1995)に記載の方法で合成した。
- 5) ジフェニルシリレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -フルオレニル)ジルコニウムジクロリド; *J. Organomet. Chem.*, **509**, 63 (1996)に記載の方法で合成した。
- 6) ジフェニルシリレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル){ $\eta^5$ -(2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)}ジルコニウムジクロリド; *J. Organomet. Chem.*, **509**, 63 (1996)に記載の方法で合成した。
- 10 7) ジメチルメチレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル){ $\eta^5$ -(2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)}ジルコニウムジクロリド; 特開平 4-69394 に記載の方法で合成した。
- 8) ジメチルメチレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル){ $\eta^5$ -(3,6-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)}ジルコニウムジクロリド; 特開 2000-212194 に記載の方法で合成した。
- 15 9) ジフェニルメチレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル){ $\eta^5$ -(2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)}ジルコニウムジクロリド; 特開平 6-172443 に記載の方法で合成した。
- 10) ジフェニルメチレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル){ $\eta^5$ -(3,6-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)}ジルコニウムジクロリド; 特開 2000-212194 に記載の方法で合成した。
- 20 11) シクロヘキシリデン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル){ $\eta^5$ -(2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)}ジルコニウムジクロリド; 特開 2000-26490 に記載の方法で合成した。

25 [実施例 1]

ジメチルメチレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドの合成

(i) オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレンの合成

充分に窒素置換した三方コックおよび滴下漏斗、磁気攪拌子を備えた 500 ml



1 の三つ口フラスコに、フルオレン 9.72 g (58.6 mmol) と 2,5-ジメチル-2,5-ヘキサンジオール 19.61 g (134 mmol) を室温で添加した。脱水ジクロロメタン 85 ml を添加して磁気攪拌子で攪拌した後、アイスバスで -8℃ に冷却した。ここに、粉碎した無水塩化アルミニウム 38.9 g (292 mmol) を 70 分かけて添加した後、0℃ で 2 時間攪拌し、更にアイスバスを外して室温で 19 時間攪拌した。その後、溶液を氷水 150 ml 中に注いでクエンチした。ジエチルエーテル 500 ml で可溶分を抽出後、有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で中和し、水洗した。分取した有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、硫酸マグネシウムを濾別し、濾液の溶媒を減圧留去した。残さを桐山ロート上に移して *n*-ヘキサン 10 ml × 6 回で洗浄した後、減圧乾燥すると白色粉末が得られた (12.0 g, 収率 53%)。

<sup>1</sup>H NMR スペクトル (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm 1.3 (s, 12H), 1.4 (s, 12H), 1.7 (s, 8H), 3.8 (s, 2H), 7.4 (s, 2H), 7.6 (s, 2H)

FD-MS スペクトル: M/z 386 (M<sup>+</sup>)

15 (ii) ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)の合成

十分に窒素置換した三方コックおよび滴下漏斗、磁気攪拌子を備えた 200 ml の三つ口フラスコに、オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレン 3.11 g (8.0 mmol) と脱水テトラヒドロフラン 40 ml を添加して磁気攪拌子で攪拌した後、アイスバスで 2℃ に冷却した。ここに、1.63 mol/L の *n*-ブチルリチウム/*n*-ヘキサン溶液 5.2 ml (8.5 mmol) を 10 分かけて添加した後、アイスバスを外して室温で 21 時間攪拌した。このスラリーをアイスバスで 0℃ に冷却した後、6,6-ジメチルフルベン 1.05 ml (8.5 mmol) を脱水テトラヒドロフラン 10 ml に溶かした溶液を 15 分かけて 25 添加した。この混合物をアイスバスを外して室温で 23 時間攪拌した。この溶液を希塩酸水 100 ml 中に注いでクエンチし、ジエチルエーテル 50 ml で可溶分を抽出した。分取した有機相を飽和食塩水 100 ml で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムを濾別し、濾液の溶媒を減圧留去した。得られた黄橙色固体をカラムクロマトグラフィーによって精製することで、目的

物を白色粉末として得た (2.7 g, 収率 68%)。

$^1\text{H}$  NMR スペクトル (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ /ppm 1.0 (s+s, 6H), 1.2-1.4 (m, 24H), 1.7 (s, 8H), 3.1-3.2 (s+s, 2H), 4.0 (s+s, 1H), 5.9-7.0 (m, 3H), 6.9 (s, 1H), 7.1 (s, 1H), 7.5 (s, 2H)

5 FD-MS スペクトル:  $M/z$  492 ( $M^+$ )

(iii) ジメチルメチレン ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリドの合成

十分に窒素置換した滴下漏斗と磁気攪拌子を備えた 30 ml のシュレンクに、ジメチルメチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) 0.98 g (2.0 mmol) と脱水ジエチルエーテル 20 ml を添加して磁気攪拌子で攪拌した後、アイスバスで 0℃ に冷却した。ここに、1.63 mol/L の *n*-ブチルリチウム/*n*-ヘキサン溶液 2.7 ml (4.4 mmol) を 3 分かけて添加した後、アイスバスを外して室温で 25 時間攪拌した。このスラリーをドライアイス/メタノールバスで -78℃ に冷却した後、四塩化

15 ジルコニウム・テトラヒドロフラン錯体 (1:2) 0.69 g (1.8 mmol) を添加し、室温で終夜 (28 時間) 攪拌した。このスラリーの揮発分を減圧留去後、残さを脱水 *n*-ヘキサン 40 ml で洗浄し、洗浄液を濾別した。濾過で残った固体から、脱水ジクロロメタン 10 ml で可溶分を抽出し、抽出液のジクロロメタンを減圧留去して目的物を赤色粉末として得た (0.44 g, 収率 37%)。

20  $^1\text{H}$  NMR スペクトル (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ /ppm 1.2 (s, 6H), 1.4 (s+s, 12H), 1.5 (s, 6H), 1.7 (s+s, 8H), 2.3 (s, 6H), 4.0 (s+s, 1H), 5.6 (dd, 2H), 6.2 (dd, 2H), 7.6 (s, 2H), 8.0 (s, 2H)

FD-MS スペクトル:  $M/z$  652 ( $M^+$ )

〔実施例 2〕

25 ジフェニルメチレン ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリドの合成

(i) ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) の合成

十分に窒素置換した三方コックおよび滴下漏斗、磁気攪拌子を備えた 200 ml

1 の三つ口フラスコに、オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレン 2.64 g (6.8 mmol) と脱水テトラヒドロフラン 40 ml を添加して磁気攪拌子で攪拌した後、アイスバスで 2℃ に冷却した。ここに、1.63 mol/L の *n*-ブチルリチウム/*n*-ヘキサン溶液 4.6 ml (7.5 mmol) を 10 分かけて添加した後、アイスバスを外して室温で 23 時間攪拌した。このスラリーをアイスバスで 1℃ に冷却した後、6,6-ジフェニルフルベン 2.06 g (8.9 mmol) を脱水テトラヒドロフラン 20 ml に溶かした溶液を 20 分かけて添加した。この混合物をアイスバスを外して室温で 65 時間攪拌した。この溶液を希塩酸水 100 ml 中に注いでクエンチし、ジエチルエーテル 70 ml で可溶分を抽出した。分取した有機相を飽和食塩水 100 ml で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムを濾別し、濾液の溶媒を減圧留去した。得られた橙黄色アモルファスをメタノール 100 ml で洗浄し、濾別する事で目的物を薄黄色粉末として得た (3.3 g, 収率 79%)。

<sup>1</sup>H NMR スペクトル (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ/ppm 0.9-1.5 (m, 24H), 1.6 (s+s, 8H), 3.0 (br, 2H), 5.4 (s+s, 1H), 6.2-6.5 (m (br), 3H), 7.0-7.4 (br+s, 14H)

FD-MS スペクトル : M/z 616 (M<sup>+</sup>)

(ii) ジフェニルメチレン ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリドの合成

十分に窒素置換した滴下漏斗と磁気攪拌子を備えた 30 ml のシュレンクに、ジメチルメチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) 0.94 g (1.5 mmol) と脱水ジエチルエーテル 15 ml を添加して磁気攪拌子で攪拌した後、アイスバスで 0℃ に冷却した。ここに、1.63 mol/L の *n*-ブチルリチウム/*n*-ヘキサン溶液 2.1 ml (3.4 mmol) を添加した後、アイスバスを外して室温で 22 時間攪拌した。このスラリーをドライアイス/メタノールバスで -78℃ に冷却した後、四塩化ジルコニウム・テトラヒドロフラン錯体 (1:2) 0.55 g (1.5 mmol) を添加し、室温で終夜 (45 時間) 攪拌した。このスラリーの揮発分を減圧留去後、残さを脱水 *n*-ヘキサン 40 ml で洗浄し、不溶物を濾別した。濾過で得られた赤褐色溶液から再結晶して目的物を赤色粉末として得た (0.4 g, 収率 36%)。

$^1\text{H}$  NMR スペクトル (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$ /ppm 0.8 (s, 6H), 0.9 (s, 6H), 1.4 (s, 6H), 1.5 (s, 6H), 1.6–1.7 (m, 8H), 5.6 (dd, 2H), 6.2 (s, 2H), 6.3 (dd, 2H), 7.3–7.5 (m, 6H), 7.9 (d, 2H), 8.0 (d, 2H), 8.1 (s, 2H)

FD-MS スペクトル :  $M/z$  776 ( $M^+$ )

## 5 〔実施例 3〕

シクロヘキシリデン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリドの合成

(i) シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)の合成

- 10 十分に窒素置換した滴下漏斗と磁気攪拌子を備えた 100 ml 枝付きフラスコに、オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレン 0.73 g (1.9 mmol) と脱水テトラヒドロフラン 20 ml を添加して磁気攪拌子で攪拌した後、アイスバスで冷却した。ここに、1.58 mmol/L の  $n$ -ブチルリチウム/ $n$ -ヘキサン溶液 1.3 ml (2.1 mmol) を滴下した後、アイスバスを外して室温
- 15 で 27 時間攪拌した。このスラリーをアイスバスで冷却した後、6,6-シクロヘキシルフルベン 0.31 g (2.1 mmol) を脱水テトラヒドロフラン 10 ml に溶かした溶液を滴下した。この混合物をアイスバスを外して室温で 17 時間攪拌した。この溶液を希塩酸水 50 ml 中に注いでクエンチし、ジエチルエーテル 50 ml で可溶分を抽出した。分取した有機相を飽和食塩水 50 ml で洗浄
- 20 後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムを濾別し、濾液の溶媒を減圧留去した。残留物をカラムクロマトグラフィーで精製する事で目的物を黄色固体として得た (0.63 g, 収率 63%)。

$^1\text{H}$  NMR スペクトル (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$ /ppm 1.2–1.4 (m, 24H), 1.4–1.7 (m, 6H), 1.71 (s, 8H), 1.8–1.9 (m, 4H), 2.3–3.1 (s+s+s, 2H), 3.8 (s+s, 1H), 5.9–6.0 (m+m, 1H), 6.4–6.6 (m+m+m, 1H), 7.0–7.2 (m, 2H), 7.5 (s, 2H)

(ii) シクロヘキシリデン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリドの合成

十分に窒素置換した滴下漏斗と磁気攪拌子を備えた 100 ml 枝付きフラスコに、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドロジベ

- ンゾフルオレニル) 0.50 g (0.94 mmol) と脱水ジエチルエーテル 50 ml を添加して磁気攪拌子で攪拌した後、アイスバスで 0℃ に冷却した。ここに、
- 1.58 mmol/L の *n*-ブチルリチウム/*n*-ヘキサン溶液 1.2 ml (1.9 mmol) を添加した後、アイスバスを外して室温で 16 時間攪拌した。この
- 5 スラリーをドライアイス/メタノールバスで -78℃ に冷却した後、四塩化ジルコニウム・テトラヒドロフラン錯体 (1:2) 0.31 g (0.84 mmol) を添加し、室温で終夜攪拌した。このスラリーの揮発分を減圧留去後、残さを脱水 *n*-ヘキサンで洗浄し、洗浄液を濾別した。濾過で残った固体から、脱水ジクロロメタンで可溶分を抽出し、抽出液のジクロロメタンを減圧留去して目的物を
- 10 橙赤色粉末として得た (0.05 g, 収率 9%)。

<sup>1</sup>H NMR スペクトル (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm 1.2-1.4 (m, 24H), 1.71 (s, 8H), 1.8-1.9 (m, 4H), 2.4-2.5 (m, 2H), 3.1-3.3 (m, 2H), 3.6-3.7 (m, 2H), 4.3 (dd, 1H), 5.0 (dd, 1H), 5.3 (dd, 1H), 6.2 (dd, 1H), 7.1 (s, 1H), 7.2 (s, 1H), 7.5 (s, 1H), 8.0 (s, 1H)

- 15 FD-MS スペクトル: M/z 692 (M<sup>+</sup>)

[実施例 4]

ジメチルシリレン ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリドの合成

- (i) クロロジメチル (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) シランの
- 20 合成

- 三方コックおよび滴下漏斗、磁気攪拌子を備えた 300 ml の二口フラスコを十分に窒素置換した後、オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレン 2.50 g (6.47 mmol) を入れ、脱水ジエチルエーテル 30 ml / 脱水テトラヒドロフラン 150 ml 混合溶媒を加えて溶解させた。氷浴で冷やしながら 1.6
- 25 4 mmol/L の *n*-ブチルリチウム/*n*-ヘキサン溶液 4.06 ml (6.66 mmol) を添加し、窒素雰囲気下室温で 2 日間攪拌した。減圧下で溶媒を留去した後、脱水ジエチルエーテル 50 ml を加えてスラリーとした。一方、三方コック、滴下漏斗および磁気攪拌子を備えた 300 ml 四口フラスコを十分に窒素置換した後、脱水 *n*-ヘキサン 100 ml およびジクロロジメチルシラン 7.8

ml (64.7 mmol) を加えた。これをメタノール/ドライアイス浴で冷却しながら、先程のスラリーを滴下漏斗を用いて1時間かけて徐々に添加した。その後室温まで徐々に昇温しながら窒素雰囲気下で1日間攪拌し、スラリーを得た。固体を濾過して除いた後、溶媒を減圧下で留去し、黄色固体3.56 gを得た。

- 5 <sup>1</sup>H NMR スペクトルより、この黄色固体は主としてクロロジメチル(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)シランとオクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレンを約1:1.3の割合で含む混合物であることがわかった。以下にクロロジメチル(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)シランの<sup>1</sup>H NMR スペクトルの測定値を示す。

- 10 <sup>1</sup>H NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm 0.14(s, Si-Me, 6H), 1.31(s, Me(OMOHDBFlu), 6H), 1.32(s, Me(OMOHDBFlu), 6H), 1.37(s, Me(OMOHDBFlu), 6H), 1.38(s, Me(OMOHDBFlu), 6H), 1.72(s, CH<sub>2</sub>(OMOHDBFlu), 8H), 3.89(s, 9-H(OMOHDBFlu), 1H), 7.52(s, CH(OMOHDBFlu), 2H), 7.69(s, CH(OMOHDBFlu), 2H)

- (ii) シクロペンタジエニルジメチル(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)シランの合成
- 15

- 三方コックおよび滴下漏斗、磁気攪拌子を備えた300 ml ニロフラスコを十分に窒素置換した後、上記(i)で得た黄色固体(クロロジメチル(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)シランおよびオクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレンの混合物)3.56 g およびチオシアン酸銅47 mg (0.39 mmol) を入れ、脱水ジエチルエーテル90 ml を加えた。メタノール/ドライアイス浴で冷却しながら2.0 mmol/L シクロペンタジエニルナトリウム/テトラヒドロフラン溶液1.8 ml (3.6 mmol) を添加し、その後室温まで徐々に昇温しながら窒素下室温で1日間攪拌した。飽和塩化アンモニウム水溶液100 ml を加えたところ、固体が析出してきたのでこれを濾過して除き、分液漏斗を用いて水層を除いた。得られた有機層を水100 ml で2回、飽和食塩水100 ml で2回洗い、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去して黄色固体を得た。その後シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いて分離を行い、オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレン1.39 g (3.60 mmol, 55.6%) を回収すると共に、白色固体としてシクロペンタジエニルジメチル(オクタ
- 20
- 25

メチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)シラン0.47 g (0.92 mmol, 収率14.2% (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレン基準))を得た。以下にシクロペンタジエニルジメチル(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)シランの  $^1\text{H}$  NMR スペクトルおよびFD-MS スペクトルの測定値を示す。

- 5  $^1\text{H}$  NMR (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  /ppm -0.16(s, Si-Me, 6H), 1.2-1.5(m, Me(OMOHDBFlu), 24H), 1.70-1.73(m,  $\text{CH}_2$ (OMOHDBFlu), 8H), 3.74-3.76(m, 9-H(OMOHDBFlu), 1H), 5.8-6.7(m, Cp, 4H), 7.1-7.8(m, CH(OMOHDBFlu), 4H)

FD-MS  $m/z$  508( $\text{M}^+$ )

- (iii) ジメチルシリレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドの合成

- 滴下漏斗と磁気攪拌子を備えた100 ml ギルダールフラスコを十分に窒素置換した後、シクロペンタジエニルジメチル(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)シラン0.47 g (0.92 mmol)を入れ、脱水ジエチルエーテル40 mlを加えて溶解させた。氷浴で冷しながら1.64 mmol/Lの *n*-ブチルリチウム/*n*-ヘキサン溶液1.17 ml (1.92 mmol)を加えた後、窒素下室温で26時間攪拌した。続いてメタノール/ドライアイス浴で冷却しながら、四塩化ジルコニウム・テトラヒドロフラン錯体(1:2)0.315 g (0.835 mmol)を加え、室温まで徐々に昇温しながら23時間攪拌した。溶媒を留去した後、脱水 *n*-ヘキサン10 mlおよび脱水ジクロロメタン40 mlで抽出し、再び溶媒を留去した。得られた固体のジクロロメタン溶液の上に脱水 *n*-ヘキサンを乗せて約-20℃で再結晶し、濃橙色固体としてジメチルシリレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド191 mg (0.286 mmol, 収率34.2%)を得た。以下にジメチルシリレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドの  $^1\text{H}$  NMR スペクトルおよびFD-MS スペクトルの測定値を示す。

$^1\text{H}$  NMR (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  /ppm 1.08(s, Si-Me, 6H), 1.21(s, Me(OMOHDBFlu), 6H), 1.35(s, Me(OMOHDBFlu), 6H), 1.39(s, Me(OMOHDBFlu), 6H), 1.49(s, Me(OMOHDBFlu), 6H), 1.72(s,  $\text{CH}_2$  Me(OMOHDBFlu), 8H), 5.55(t,  $J$  = 2.3 Hz, Cp,

2H), 6.53(t,  $J = 2.3$  Hz, Cp, 2H), 7.33(s, CH(OMOHDBFlu), 2H), 7.98(s, CH(OMOHDBFlu), 2H)

FD-MS  $m/z$  668 ( $M^+$ )

〔実施例 5〕

5 ジフェニルシリレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドの合成

(i)クロロ(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジフェニルシランの合成

三方コックおよび滴下漏斗、磁気攪拌子を備えた 200 ml 二口フラスコにオクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレン 1.01 g (2.60 mmol) を  
 10 入れ、脱水ジエチルエーテル 65 ml を加えて溶解させた。氷浴で冷やしながら 1.61 mol/L の *n*-ブチルリチウム/*n*-ヘキサン溶液 1.7 ml (2.74 mmol) を添加した後、窒素雰囲気下室温で 23 時間攪拌してスラリーを得た。一方、三方コック、滴下漏斗および磁気攪拌子を備えた 500 ml 四口  
 15 フラスコに、脱水 *n*-ヘキサン 130 ml およびジクロロジフェニルシラン 0.6 ml (2.85 mmol) を加えた。これをメタノール/ドライアイス浴で冷却しながら、先程のスラリーを滴下漏斗を用いて 50 分間かけて徐々に添加した。その後室温まで徐々に昇温しながら 18 時間攪拌し、スラリーを得た。固体を濾過して除いた後、溶媒を減圧下で留去し、黄色固体 1.79 g を得た。<sup>1</sup>H NMR ス  
 20 pektol より、この黄色固体は主としてクロロ(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジフェニルシラン含む混合物であることがわかった。以下にクロロ(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジフェニルシランの <sup>1</sup>H NMR スペクトルの測定値を示す。

<sup>1</sup>H NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  /ppm 1.03(s, Me(OMOHDBFlu), 6H), 1.14(s, Me(OMOHDBFlu), 6H), 1.30(s, Me(OMOHDBFlu), 6H), 1.31(s, Me(OMOHDBFlu), 6H), 1.65(s, CH<sub>2</sub>(OMOHDBFlu), 8H), 4.39(s, 9-H(OMOHDBFlu), 1H), 7.1-7.8(m, CH(Ph and OMOHDBFlu), 14H)

(ii)シクロペンタジエニル(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジフェニルシランの合成



三方コックおよび滴下漏斗、磁気攪拌子を備えた 300 ml ニ口フラスコを十分に窒素置換した後、上記(i)で得たクロロ(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジフェニルシランを含む黄色固体 1.79 g を入れ、脱水ジエチルエーテル 30 ml およびヘキサメチルリン酸トリアミド 3 ml を加えた。氷浴で冷却しながら 2 mol/L のシクロペンタジエニルナトリウム/テトラヒドロフラン溶液 2.6 ml (5.2 mmol) を添加した後、窒素雰囲気下室温で 21 時間攪拌した。飽和塩化アンモニウム水溶液 50 ml を加えた後、分液漏斗を用いて水層を除いた。得られた有機層を水 50 ml で 5 回洗い、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、硫酸マグネシウムを濾別し、濾液の溶媒を留去して固体を得た。その後この固体を少量の *n*-ヘキサンに溶かして約 -15℃ で再結晶し、黄白色固体としてシクロペンタジエニル(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジフェニルシラン 0.496 g (0.783 mmol, 収率 30.0% (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレン基準))を得た。以下にしてシクロペンタジエニル(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジフェニルシランの <sup>1</sup>H NMR スペクトルおよび FD-MS スペクトルの測定値を示す。

<sup>1</sup>H NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ /ppm 0.93(s, Me(OMOHDBFlu), 6H), 1.02(s, Me(OMOHDBFlu), 6H), 1.33(s, Me(OMOHDBFlu), 6H), 1.35(s, Me(OMOHDBFlu), 6H), 1.65(m, CH<sub>2</sub>(OMOHDBFlu), 8H), 4.37(s, 9-H(OMOHDBFlu), 1H), 6.3-6.7(m, CH(Cp), 4H), 7.1-7.7(m, CH(Ph and OMOHDBFlu), 14H)

FD-MS m/z 633 (M<sup>+</sup>+1)

(iii) ジフェニルシリレン(η<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル)(η<sup>5</sup>-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドの合成

滴下漏斗と磁気攪拌子を備えた 100 ml ギルダールフラスコを十分に窒素置換した後、シクロペンタジエニル(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジフェニルシラン 0.339 g (0.535 mmol) を入れ、脱水ジエチルエーテル 30 ml を加えて溶解させた。氷浴で冷しながら 1.61 mol/L の *n*-ブチルリチウム/*n*-ヘキサン溶液 0.7 ml (1.13 mmol) を加えた後、室温で 22 時間攪拌した。メタノール/ドライアイス浴で冷却しながら、四塩化ジルコニウム・テトラヒドロフラン錯体 (1:2) 0.200 g (0.529

mmol) を加え、室温まで徐々に昇温しながら 2.4 時間攪拌した。溶媒を留去した後、残った固体を少量の脱水 *n*-ヘキサンで洗い、脱水ジクロロメタンで抽出した。溶媒を再び留去し、橙色固体としてジフェニルシリレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド 273 mg (0.344 mmol, 収率 64.3%) を得た。以下にジフェニルシリレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドの  $^1\text{H}$  NMR スペクトルおよび FD-MS スペクトルの測定値を示す。

$^1\text{H}$  NMR (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ /ppm 0.78(s, Me(OMOHDBFlu), 6H), 0.89(s, Me(OMOHDBFlu), 6H), 1.37(s, Me(OMOHDBFlu), 6H), 1.45(s, Me(OMOHDBFlu), 6H), 1.61(m,  $\text{CH}_2$ (OMOHDBFlu), 8H), 5.73(t,  $J = 2.3$  Hz, Cp, 2H), 6.58(s, CH(OMOHDBFlu), 2H), 6.63(t,  $J = 2.3$  Hz, Cp, 2H), 6.3-6.7(m, CH(Cp), 4H), 7.5-7.6(m, CH(Ph), 6H), 7.97(s, CH(OMOHDBFlu), 2H), 8.1-8.2(m, CH(Ph), 4H)  
FD-MS  $m/z$  792( $\text{M}^+$ )

#### 15 〔実施例 6〕

ジシクロヘキシルシリレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル){ $\eta^5$ -(2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)}ジルコニウムジクロリドの合成

(i) クロロジシクロヘキシル(2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)シランの合成

三方コックおよび滴下漏斗、磁気攪拌子を備えた 300 ml 三口フラスコを十分に窒素置換した後、2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレン 3.01 g (10.81 mmol) を入れ、脱水ジエチルエーテル 60 ml を加えて溶解させた。氷浴で冷やしながら 1.56 mol/L の *n*-ブチルリチウム/*n*-ヘキサン溶液 6.9 ml (11.0 mmol) を添加した後、窒素雰囲気下室温で 20 時間攪拌した。一方、100 ml 滴下漏斗、三方コックおよび磁気攪拌子を備えた 500 ml 三口フラスコを十分に窒素置換した後、脱水 *n*-ヘキサン 120 ml およびジクロロジシクロヘキシルシラン 2.6 ml (11.0 mmol) を入れた。これをメタノール/ドライアイス浴で冷却しながら、先程の溶液を滴下漏斗を用いて 1 時間かけて徐々に添加した。その後室温まで徐々に昇温しながら窒素雰囲気下で 3 日間攪拌し、スラリーを得た。この固体を濾過して除いた後、溶媒を減圧下で留去

し、薄黄色固体としてクロロジシクロヘキシル(2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)シラン5.5 g (11.0 mmol, 収率100%)を得た。クロロジシクロヘキシル(2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)シランの<sup>1</sup>H NMR スペクトルの測定値を以下に示す。

- 5     <sup>1</sup>H NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>)   δ/ppm 0.6-1.9(m, cyclohexyl, 22H), 1.36(s, *t*-Bu, 18H), 4.13(s, CH(9-Flu), 1H), 7.3-7.4(m, Flu, 2H), 7.6-7.8(m, Flu, 4H)

(ii) ジシクロヘキシルシクロペンタジエニル(2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)シランの合成

- 三方コックおよび滴下漏斗、磁気攪拌子を備えた300 ml ニ口フラスコを充分に窒素置換した後、クロロジシクロヘキシル(2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)シラン5.5 g (11.0 mmol)を入れ、脱水ジエチルエーテル30 mlを加えた。ヘキサメチルリン酸トリアミド3.0 mlを加えた後、氷水浴で冷却しながら2.0 mol/Lのシクロペンタジエニルナトリウム/テトラヒドロフラン溶液11.0 ml (22.0 mmol)を徐々に添加した。室温まで徐々に昇温した後、窒素雰囲気下室温で2日間攪拌し、スラリーを得た。これに1 N塩酸100 mlを加え、300 ml 分液漏斗を用いて水層を除き、有機層を得た。この有機層を水100 mlで2回、飽和食塩水100 mlで1回洗い、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濾過して硫酸マグネシウムを除き、濾液の溶媒を留去して固体を得た。この固体を*n*-ヘキサンで洗い、白色固体としてジシクロヘキシルシクロペンタジエニル(2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)シラン1.514 g (2.82 mmol, 収率26%)を得た。ジシクロヘキシルシクロペンタジエニル(2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)シランの<sup>1</sup>H NMR スペクトルおよびFD-MS
- 20     スペクトルの測定値を下に示す。

- 25     <sup>1</sup>H NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>)   δ/ppm 0.5-1.8(m, cyclohexyl, 22H), 1.26 & 1.29 & 1.35(s, *t*-Bu, 18H), 2.9-3.2(m, CH<sub>2</sub>(Cp), 2H), 4.06 & 4.14 & 4.21(s, CH(9-Flu), 1H), 6.5-6.9(m, CH(Cp), 3H), 7.2-7.8(m, Flu, 6H)

FD-MS   m/z 536(M<sup>+</sup>)

(iii) ジシクロヘキシルシリレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル){ $\eta^5$ -(2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)}ジルコニウムジクロリドの合成

滴下漏斗、磁気攪拌子を備えた 100 ml ギルダールフラスコを十分に窒素置換した後、ジシクロヘキシルシクロペンタジエニル(2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)シラン 453 mg (0.843 mmol) を入れ、脱水ジエチルエーテル 30 ml を加えた。氷水浴で冷やししながら、1.56 mmol/L の *n*-ブチルリチウム/*n*-ヘキサン溶液 1.12 ml (1.75 mmol) を徐々に加えた後、窒素雰囲気下室温で 20 時間攪拌してスラリーを得た。メタノール/ドライアイス浴で冷やししながら四塩化ジルコニウム・テトラヒドロフラン錯体 (1:2) 0.374 g (0.992 mmol) を加えた後、室温まで徐々に昇温し、窒素雰囲気下室温で 3 日間攪拌してスラリーを得た。減圧下で溶媒を留去して得られた固体を脱水 *n*-ヘキサンで抽出し、この *n*-ヘキサン溶液から約 -20 °C で再結晶することにより、黄色固体としてジシクロヘキシルシリレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル){ $\eta^5$ -(2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)}ジルコニウムジクロリドを得た。収量は 0.246 g (0.353 mmol, 収率 42%) であった。ジシクロヘキシルシリレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル){ $\eta^5$ -(2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)}ジルコニウムジクロリドの同定は、<sup>1</sup>H NMR スペクトルおよび FD-MS スペクトルで行った。以下にその測定結果を示す。

<sup>1</sup>H NMR スペクトル (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ /ppm <sup>1</sup>H NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ /ppm  
1.1-2.4 (m, cyclohexyl, 22H), 1.36 (s, *t*-Bu, 18H), 5.64 (t, *J* = 2.3 Hz, Cp, 2H),  
6.55 (t, *J* = 2.3 Hz, Cp, 2H), 7.46 (d, *J* = 1.6 Hz, CH(Flu), 2H), 7.59 (dd, *J*  
= 8.6 Hz, *J* = 1.6 Hz, CH(Flu), 2H), 7.98 (d, *J* = 8.6 Hz, CH(Flu), 2H)

FD-MS *m/z* 696 (M<sup>+</sup>)

[実施例 7]

シクロヘキシデン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル){ $\eta^5$ -(3,6-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)}ジルコニウムジクロリドの合成

(i) 1-シクロペンタジエニル-1'--(3,6-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)シクロヘキサンの合成

十分に窒素置換した滴下漏斗、磁気攪拌子を備えた 200 ml ギルダールフラスコ内に 3,6-ジ-*tert*-ブチルフルオレン 0.66 g (2.36 mmol) を入れ、脱水テトラヒドロフラン 10 ml を加え、氷浴で冷却した。この溶液に 1.58

mol/Lの*n*-ブチルリチウム/*n*-ヘキサン溶液1.64ml (2.59mmol)を滴下した。滴下後、室温に戻し6時間攪拌した後、再び氷浴にて冷却し、シクロヘキシルフルペン0.38g (2.60mmol)を脱水テトラヒドロフラン5mlに溶解させた溶液を滴下した。室温で15時間攪拌後1Nの塩酸水溶液30mlをゆっくり加え10分ほど攪拌した後、分液ロートに反応溶液を移しエーテル20mlを加え抽出した。有機相を分取し、飽和食塩水30mlで洗浄した後、無水硫酸マグネシウムを加え、乾燥させた。硫酸マグネシウムを濾別し、濾液の溶媒を留去し*n*-ヘキサン/エーテルで洗浄することにより目的物を白黄色固体として得た。収量は0.75g、収率72%であった。<sup>1</sup>H NMR スペクトルおよびFD-MS スペクトルの測定値を下に示す。

<sup>1</sup>H NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm 1.38(s, tBu(flu)), 1.4-1.7(m, CH<sub>2</sub>(C6)), 1.83(bs, CH<sub>2</sub>(C6)), 1.87(bs, CH<sub>2</sub>(C6)), 2.81(s, CH<sub>2</sub>(Cp)), 3.02(s, CH<sub>2</sub>(Cp)), 3.85(s, CH(flu)), 5.9-6.0(m x 2, CH(Cp)), 6.3-6.6(m x 3, CH(Cp)), 7.1-7.3(m, CH(flu)), 7.66(d, J 1.4 Hz, CH(flu))

FD-MS : m/z = 424 (M<sup>+</sup>)

(ii) シクロヘキシデン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル){ $\eta^5$ -(3,6-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)}ジルコニウムジクロリドの合成

十分に窒素置換した滴下漏斗、磁気攪拌子を備えた100mlギルダールフラスコ内に1-シクロペンタジエニル-1'-(3,6-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)シクロヘキサン0.50g (1.18mmol)を入れ、脱水エーテル50mlを加え、氷浴にて冷却した。この溶液に1.58mol/Lの*n*-ブチルリチウム/*n*-ヘキサン溶液1.53ml (2.42mmol)を滴下した。滴下後、室温に戻し27時間攪拌した。メタノール/ドライアイス浴で約-78℃まで冷却し、四塩化ジルコニウム・テトラヒドロフラン錯体(1:2)0.41 (1.08mmol)を添加し、一晩かけてゆっくり室温にもどした。溶媒を乾固し、脱水*n*-ヘキサンを加え、*n*-ヘキサン可溶成分を取り除いた。次に脱水塩化メチレンを用いて可溶成分を抽出し、溶媒を留去し減圧乾燥することにより目的物を朱色固体として得た。収量は0.35g、収率56%であった。<sup>1</sup>H NMR スペクトルおよびFD-MS スペクトルの測定値を下に示す。

$^1\text{H}$  NMR (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  /ppm 1.44 (s, tBu(flu)), 1.6–1.9 (m,  $\text{CH}_2(\text{C}6)$ ), 2.2–2.3 (m,  $\text{CH}_2(\text{C}6)$ ), 3.24 (bs,  $\text{CH}_2(\text{C}6)$ ), 3.29 (bs,  $\text{CH}_2(\text{C}6)$ ), 5.70 (t, J 2.7 Hz,  $\text{CH}(\text{Cp})$ ), 6.27 (t, J 2.7 Hz,  $\text{CH}(\text{Cp})$ ), 7.33 (d, J 2.2 Hz,  $\text{CH}(\text{flu})$ ), 7.37 (d, J 1.6 Hz,  $\text{CH}(\text{flu})$ ), 7.62 (s,  $\text{CH}_2(\text{Flu})$ ), 7.66 (s,  $\text{CH}_2(\text{Flu})$ ), 8.04 (d, J 1.6 Hz,  $\text{CH}(\text{flu})$ )

FD-MS:  $m/z = 584$  ( $\text{M}^+$ )

〔実施例 8〕

ジベンジルメチレン ( $\eta^5$ -(シクロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -フルオレニル) ジルコニウムジクロリド [別名: 1,3-ジフェニルイソプロピリデン ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -フルオレニル) ジルコニウムジクロリド] の合成

(i) 6,6-ジベンジルフルベンの合成

十分に窒素置換した滴下漏斗、磁気攪拌子を備えた 100 ml ギルダールフラスコ内に予めクラッキングしたシクロペンタジエン 2.40 g (36.2 mmol) と脱水テトラヒドロフラン 50 ml を入れ、氷浴で冷やしながら、この溶液に 1.57 mol/L の *n*-ブチルリチウム/*n*-ヘキサン溶液 24.3 ml (38.1 mmol) を滴下ロートで滴下するとスラリーになった。滴下後室温に戻し終夜攪拌した。再び氷浴で冷やしながら、ジベンジルケトン 9.16 g (43.6 mmol) を脱水テトラヒドロフラン 20 ml に溶解させた溶液を滴下漏斗で滴下し、滴下後室温に戻し終夜攪拌した。飽和塩化アンモニウム水溶液 50 ml、エーテル 50 ml を添加し、分液漏斗にて有機相を分取した。水相はエーテル 30 ml で抽出した。有機相を集めて水 50 ml で 2 回、飽和食塩水 50 ml で 1 回洗浄し硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムを濾別し、濾液の溶媒を留去し、カラムクロマトグラフィーにて、目的物を褐色オイルとして得た。収量は 1.10 g、収率 12% であった。 $^1\text{H}$  NMR スペクトルおよび FD-MS スペクトルの測定値を下に示す。

$^1\text{H}$  NMR (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  /ppm 3.71 (s,  $\text{CH}_2$ , 4H), 6.6–6.7 (m, Cp, 4H), 7.1–7.4 (m, Ph, 10H)

FD-MS  $m/z$  258 ( $\text{M}^+$ )

(ii) ジベンジルメチレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) メタン [別名:

2-シクロペンタジエニル-2-{9-(フルオレニル)}-1,3-ジフェニルプロパン] の合成

十分に窒素置換した滴下漏斗、磁気攪拌子を備えた 100 ml ギルダールフラスコ内にフルオレン 0.64 g (3.85 mmol) と脱水テトラヒドロフラン 40 ml を入れ、氷浴で冷やしながら、この溶液に 1.57 mol/L の *n*-ブチルリチウム/*n*-ヘキサン溶液 2.70 ml (4.24 mmol) を滴下漏斗で滴下した。滴下後、室温に戻し終夜攪拌した。再び、氷浴で冷やしながら、6,6-ジベンジルフルベン 1.10 g (4.22 mmol) を脱水テトラヒドロフラン 30 ml に溶解させた溶液を滴下漏斗で滴下し、滴下後室温に戻し 1 時間攪拌した。1 N 塩酸水溶液 50 ml、エーテル 50 ml を添加し、分液漏斗にて有機相を分取した。有機相を飽和食塩水 50 ml で 1 回、水 50 ml で 1 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムを濾別し、濾液の溶媒を留去し、*n*-ヘキサン/メタノールで洗浄すると目的物を白色固体として得た。収量は 0.68 g、収率 42% であった。<sup>1</sup>H NMR スペクトルの測定値を下に示す。

<sup>1</sup>H NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ / ppm 6.9-7.6 (m, 17, CH(Flu, Ph)), 5.9-6.4 (mx5, CH(Cp)), 4.6 (sx2, CH(Flu)), 3.3 (sx2, CH<sub>2</sub>(Et)), 2.9 (s, CH<sub>2</sub>(Cp)), 2.7 (s, CH<sub>2</sub>(Cp))

(iii) ジベンジルメチレン ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -フルオレニル) ジルコニウムジクロリド [別名: 1,3-ジフェニルイソプロピリデン ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -フルオレニル) ジルコニウムジクロリド] の合成

十分に窒素置換した滴下漏斗、磁気攪拌子を備えた 100 ml ギルダールフラスコ内にジベンジルメチレン(シクロペンタジエニル) (フルオレニル) メタン 0.60 g (1.41 mmol) を入れ、脱水エーテル 70 ml を加え、氷浴で冷却した。この溶液にこの溶液に 1.57 mol/L の *n*-ブチルリチウム/*n*-ヘキサン溶液 1.90 ml (2.98 mmol) 滴下した。滴下後室温に戻し終夜攪拌した後、メタノール/ドライアイス浴で約 -78℃ に冷却しながら四塩化ジルコニウム・テトラヒドロフラン錯体 (1:2) 0.48 g (1.27 mmol) を添加し、一晩かけてゆっくり室温にもどした。溶媒を留去した後、得られた固体を脱水 *n*-ヘキサンで洗い、*n*-ヘキサン可溶成分を取り除いた。次に脱水エ

ーテル可溶成分を除去し、脱水トルエンで抽出した。溶媒を留去して、脱水トルエンで再結晶すると目的物を赤色固体として得た。収量は59 mg、収率8%であった。<sup>1</sup>H NMR スペクトルおよびFD-MS スペクトルの測定値を下に示す。

<sup>1</sup>H NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ / ppm 8.1(d, 8.4Hz, CH(Flu)), 7.8(d, 8.9Hz, CH(Flu)), 7.5(t, 8.4Hz, CH(Flu)), 7.0-7.2(m>8, CH(Ph)), 6.4(t, 2.7 Hz, CH(Cp)), 5.9(t, 2.7 Hz, CH(Cp)), 4.0-4.2(sx4, CH<sub>2</sub>(Et))

FD-MS : m/z = 584 (M<sup>+</sup>)

#### 〔実施例9〕

ジベンジルメチレン ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド [別名: 1,3-ジフェニルイソプロピリデン ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド] の合成

(i) ジベンジルメチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) メタン [別名: 2-シクロペンタジエニル-2- (9-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) -1,3-ジフェニルプロパン] の合成

十分に窒素置換した磁気攪拌子、三方コックおよび滴下漏斗を備えた200 ml 三ツロフラスコに、オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレン 1.41 g (3.65 mmol) を入れ、脱水テトラヒドロフラン 50 ml を加えて溶解させた。氷浴で冷やしながら、1.59 mmol/L の *n*-ブチルリチウム/*n*-ヘキサン溶液 2.40 ml (3.82 mmol) を加え、その後室温で24時間攪拌した。次いで、フラスコをメタノール/ドライアイス浴で冷却しながら、予め脱水テトラヒドロフラン 20 ml に溶解させた6,6-ジベンジルフルベン 1.06 g (4.10 mmol) を滴下漏斗を用いて徐々に加えた。室温まで徐々に昇温した後、室温で3日間攪拌した。1 N の塩酸水溶液 50 ml を加え、分液漏斗を用いて有機層を集めた。得られた溶液を水 50 ml で2回、飽和食塩水 50 ml で1回洗い、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、硫酸マグネシウムを濾別し、濾液の溶媒を留去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いて精製を行い、目的物を薄黄色の固体として得た。収量は0.34 g、収率14%であった。<sup>1</sup>H NMR スペクトルの測定値を下に示す。



$^1\text{H}$  NMR (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  /ppm 1.1-1.4(m, C-Me(OMOHDBFlu)), 1.67(s,  $\text{CH}_2$ (OMOHDBFlu)), 2.93(s,  $\text{CH}_2$ (Cp)), 3.01(d,  $J$  1.3 Hz,  $\text{CH}_2$ (Cp)), 3.20(s,  $\text{CH}_2$ (benzyl)), 4.38(s,  $\text{CH}$ (OMOHDBFlu)), 4.42(s,  $\text{CH}$ (OMOHDBFlu)), 5.9-6.6(m $\times$ 5,  $\text{CH}$ (Cp)), 6.7-7.0(m, Ph), 7.28(s,  $\text{CH}$ (OMOHDBFlu)), 7.31(s,  $\text{CH}$ (OMOHDBFlu))

- 5 (ii) ジベンジルメチレン ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド [別名: 1,3-ジフェニルイソプロピリデン ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド] の合成

- 10 十分に窒素置換した滴下漏斗、磁気攪拌子を備えた 100 ml ギルダールフラスコに、ジベンジルメチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) メタン 0.37 g (0.57 mmol) を入れ、脱水エーテル 30 ml を加えた。氷水浴で冷やしながら 1.58 mol/L の  $n$ -ブチルリチウム/ $n$ -ヘキサン溶液 0.40 ml (0.63 mmol) を加えた後、室温で 20 時間攪拌した後、この溶液をメタノール/ドライアイス浴で約 -7
- 15 8℃ に冷却しながら四塩化ジルコニウム・テトラヒドロフラン錯体 (1:2) 0.22 g (0.58 mmol) を加えた。この後、室温まで徐々に昇温し、70 時間攪拌した。溶媒を留去した後、得られた固体を脱水  $n$ -ヘキサンで洗い、続いて脱水ジクロロメタンで抽出した。溶媒を留去して、目的物を赤色固体として得た収量は 0.33 g、収率 73% であった。 $^1\text{H}$  NMR スペクトルおよび FD-MS スペクトルの測定値を下に示す。
- 20

$^1\text{H}$  NMR (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  /ppm 1.10(s, Me, 1H), 1.18(s, Me, 1H), 1.41(s, Me, 1H), 1.50(s, Me, 1H), 1.5-1.8(m,  $\text{CH}_2$ (OMOHDBFlu), 8H), 3.9-4.2(m,  $\text{CH}_2$ , 4H), 5.75(dd,  $J$  = 2.6 Hz,  $J$  = 2.6 Hz, Cp, 2H), 6.34(dd,  $J$  = 2.6 Hz,  $J$  = 2.6 Hz, Cp, 2H), 7.17(s, Ph?, 10H), 7.61(s, Flu, 2H), 8.04(s, Flu, 2H)

25 FD-MS  $m/z$  804 ( $\text{M}^+$ )

[実施例 10]

ジベンジルメチレン ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) { $\eta^5$ -(3,6-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)} ジルコニウムジクロリド [別名: 1,3-ジフェニルイソプロピリデン ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) { $\eta^5$ -(3,6-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)} ジルコニ

ウムジクロリド]の合成

(i) ジベンジルメチレン (シクロペンタジエニル) (3,6-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル) メタン [別名: 2-シクロペンタジエニル-2-{9-(3,6-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)}-1, 3-ジフェニルプロパン] の合成

- 5 十分に窒素置換した滴下漏斗、磁気攪拌子を備えた 100 ml ギルダールフラスコ内に 3,6-ジ-*tert*-ブチルフルオレン 1.06 g (3.81 mmol) と脱水テトラヒドロフラン 40 ml を入れ窒素雰囲気にし、氷水浴で冷やしながら 1.57 mol/L の *n*-ブチルリチウム/*n*-ヘキサン溶液 2.69 ml (4.22 mmol) を滴下漏斗で滴下した。滴下後室温に戻し終夜攪拌した。再び、氷水浴で冷やして冷却し、6,6-ジベンジルフルベン 1.09 g (4.22 mmol) を脱水テトラヒドロフラン 30 ml に溶解させた溶液を滴下漏斗で滴下し、滴下後室温に戻し、終夜攪拌した。1 N 塩酸水溶液 50 ml、エーテル 50 ml を添加し、分液漏斗にて有機相を分取した。有機相を飽和食塩水 50 ml で 1 回、水 50 ml で 1 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムを濾別し、濾液の溶媒を留去して、カラムクロマトグラフィーを用いて精製を行い、目的物を薄黄色の固体として得た。収量は 1.15 g、収率 56% であった。<sup>1</sup>H NMR スペクトルの測定値を下に示す。
- 10
- 15

<sup>1</sup>H NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ /ppm 6.9-7.5 (mx10, CH(Flu, Ph)), 5.9-6.8 (mx5, CH(Cp)), 4.5 (sx2, CH(Flu)), 3.2 (sx2, CH<sub>2</sub>(Et)), 3.0 (s, CH<sub>2</sub>(Cp)), 2.8 (s, CH<sub>2</sub>(Cp)), 1.4 (s, tBu)

20

(ii) ジベンジルメチレン ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) { $\eta^5$ -(3,6-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)} ジルコニウムジクロリド [別名: 1,3-ジフェニルイソプロピリデン ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) { $\eta^5$ -(3,6-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)} ジルコニウムジクロリド] の合成

- 25 十分に窒素置換した滴下漏斗、磁気攪拌子を備えた 100 ml ギルダールフラスコ内に ジベンジルメチレン (シクロペンタジエニル) (3,6-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル) メタン 0.60 g (1.12 mmol) を入れ窒素雰囲気にし、脱水エーテル 70 ml を加え、氷水浴で冷やしながら 1.57 mol/L の *n*-ブチルリチウム/*n*-ヘキサン溶液 1.46 ml (2.29 mmol) を滴下漏斗で

滴下した。滴下後室温に戻し終夜攪拌し、この溶液をメタノール/ドライアイス浴で約 $-78^{\circ}\text{C}$ に冷却しながら四塩化ジルコニウム・テトラヒドロフラン錯体(1:2) 0.40 g (1.07 mmol) を加え、一晩かけてゆっくり室温にもどした。溶媒を乾固し、脱水 *n*-ヘキサンを加え、*n*-ヘキサン可溶成分を取り除いた。次に脱水ジクロロメタンにて抽出した。溶媒を留去した後、脱水エーテル、引き続き脱水 *n*-ヘキサンで洗浄を行い、目的物を赤色固体として得た。収量は 0.41 g、収率 53% であった。 $^1\text{H}$  NMR スペクトルおよび FD-MS スペクトルの測定値を下に示す。

$^1\text{H}$  NMR (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  /ppm 8.1 (d, 1.6 Hz, CH(Flu)), 7.7 (sx2, CH(Flu)), 7.4 (dx2, 1.9 Hz, CH(Flu)), 7.0-7.2 (m>6, CH(Ph)), 6.4 (t, 2.7 Hz, CH(Cp)), 5.9 (t, 2.7 Hz, CH(Cp)), 4.0-4.2 (sx4,  $\text{CH}_2(\text{Et})$ ), 1.4 (s, tBu)

FD-MS:  $m/z = 696$  ( $\text{M}^+$ )

〔実施例 11〕

ジ-(*p*-トリル) メチレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) { $\eta^5$ -(2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)} ジルコニウムジクロリドの合成

(i) 6,6-ジ-*p*-トリルフルベンの合成

滴下漏斗、磁気攪拌子および三方コックを備えた 200 ml ニ口フラスコを充分に窒素置換した後、4,4'-ジメチルベンゾフェノン 6.72 g (31.9 mmol) を入れ、脱水テトラヒドロフラン 30 ml を加えて溶液とした。氷水浴で冷やしなが  
20 ら、2 mmol/L のシクロペンタジエニルナトリウム/テトラヒドロフラン溶液 19.0 ml (38.0 mmol) を徐々に加えた後、窒素雰囲気下室温で 6 日間攪拌して溶液を得た。氷水浴で冷やしなが  
25 ら 1 N の塩酸 100 ml を徐々に加え、続いてジエチルエーテル 100 ml を加えた。得られた二層の溶液を 300 ml 分液漏斗に移して数回振った後、水層を除いた。続いて、得られた有機層を水 100 ml で 2 回、飽和食塩水 100 ml で 1 回洗い、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。固体を濾別し、溶媒を留去して、赤色油状物 9.40 g を得た。その後シリカゲルクロマトグラフィーによる分離を行い、赤色固体として 6,6-ジ-*p*-トリルフルベンを得た。収量は 6.15 g (23.8 mmol, 収率 74.5%) であった。

6,6-ジ-p-トリルフルベンの同定は、<sup>1</sup>H NMR スペクトルで行った。以下にその測定結果を示す。

<sup>1</sup>H NMR スペクトル (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ/ppm 2.39 (s, Me, 6H), 6.2-6.3 (m, Cp, 2H), 6.5-6.6 (m, Cp, 2H), 7.1-7.2 (m, Ar (p-tol), 2H)

5 (ii) (2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)シクロペンタジエニルジ-p-トリルメタンの合成

磁気攪拌子、三方コックおよび滴下漏斗を備えた 300 ml 二口フラスコを十分に窒素置換した後、2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレン 1.58 g (5.66 mmol) を入れ、脱水テトラヒドロフラン 40 ml を加えて溶液とした。氷水浴で  
10 冷やししながら、1.56 mol/L の *n*-ブチルリチウム/*n*-ヘキサン溶液 3.8 ml (5.9 mmol) を徐々に加えた後、窒素雰囲気下室温で 6.5 時間攪拌して溶液を得た。メタノール/ドライアイス浴で冷やししながら、予め脱水テトラヒドロフラン 20 ml に溶解させた 6,6-ジ-p-トリルフルベン 1.76 g (6.82 mmol) を滴下漏斗を用いて 20 分間かけて徐々に加えた。その後室温まで徐々に昇温し、窒素雰囲気下室温で 18 時間攪拌して溶液を得た。飽和塩化アンモニウム水溶液 100 ml を徐々に加え、続いてジエチルエーテル 100 ml を加えた。得られた二層の溶液を 300 ml 分液漏斗に移して数回振った後、水層を除いた。続いて、得られた有機層を水 100 ml で 3 回、飽和食塩水 100 ml で 1 回洗い、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。固体を濾別し、溶媒を留去して得た固体を *n*-ヘキサンで洗浄して、白色固体として (2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)シクロペンタジエニルジ-p-トリルメタンを得た。収量は 2.05 g (3.82 mmol, 収率 67.5%) であった。

(2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)シクロペンタジエニルジ-p-トリルメタンの同定は、<sup>1</sup>H NMR スペクトルおよび FD-MS スペクトルで行った。以下にその測定  
25 結果を示す。

<sup>1</sup>H NMR スペクトル (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ/ppm 1.11 (s, *t*-Bu, 18H), 2.23 (s, Me, 6H), 2.8-3.0 (br, CH<sub>2</sub> (Cp), 1H), 5.37 (s, CH (9-Flu), 1H), 6.0-6.4 (br, Cp, 4H), 6.8-7.0 (br, Ar (Flu) & Ar (p-tol), 6H), 7.0-7.3 (br, Ar (p-tol), 4H), 7.16 (dd, J=8.1 Hz, J=1.3 Hz, Ar (Flu), 2H), 7.34 (d, J=8.1 Hz, Ar (Flu), 2H)

FD-MS スペクトル :  $M/z$  536 ( $M^+$ )

(iii) ジ (p-トリル) メチレン ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) {  $\eta^5$ -(2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル) } ジルコニウムジクロリドの合成

- 滴下漏斗、磁気攪拌子を備えた 100 ml ギルダールフラスコを十分に窒素置換した後、(2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル) シクロペンタジエニルジ-p-トリルメタン 1.03 g (1.92 mmol) を入れ、脱水ジエチルエーテル 50 ml を加えてスラリーとした。氷水浴で冷やしながら、1.56 mol/L の *n*-ブチルリチウム/*n*-ヘキサン溶液 2.6 ml (4.1 mmol) を徐々に加えた後、窒素雰囲気下室温で 17 時間攪拌してスラリーを得た。メタノール/ドライアイス浴で冷やしながら四塩化ジルコニウム・テトラヒドロフラン錯体 (1:2) 0.794 g (2.10 mmol) を加えた後、室温まで徐々に昇温し、窒素雰囲気下室温 3 日間攪拌してスラリーを得た。減圧下で溶媒を留去して得られた固体を脱水 *n*-ヘキサンおよび脱水ジエチルエーテルで洗浄し、続いて脱水ジクロロメタンで抽出して溶液を得た。この溶液の溶媒を減圧下で留去し、橙色固体としてジ (p-トリル) メチレン ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) {  $\eta^5$ -(2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル) } ジルコニウムジクロリドを得た。収量は 1.146 g (1.644 mmol, 収率 85.6%) であった。ジ (p-トリル) メチレン ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) {  $\eta^5$ -(2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル) } ジルコニウムジクロリドの同定は、 $^1H$  NMR スペクトルおよび FD-MS スペクトルで行った。以下にその測定結果を示す。

$^1H$  NMR スペクトル (270 MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta$  /ppm 1.03 (s, t-Bu, 18H), 2.32 (s, Me, 6H), 5.64 (t,  $J=2.7$  Hz, Cp, 2H), 6.3-6.4 (m, Cp & Ar (Flu), 4H), 7.1-7.3 (m, Ar (p-tol), 4H), 7.58 (dd,  $J=8.9$  Hz,  $J=1.6$  Hz, Ar (Flu), 2H), 7.7-7.9 (m, Ar (p-tol), 4H), 8.02 (d,  $J=8.9$  Hz, Ar (Flu), 2H)

FD-MS スペクトル :  $M/z$  696 ( $M^+$ )

〔実施例 12〕

ビス {3-(トリフルオロメチル)フェニル} メチレン ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) {  $\eta^5$ -(2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル) } ジルコニウムジクロリドの合成

(i) 6,6-{3-(トリフルオロメチル)フェニル}フルペンの合成

滴下漏斗、磁気攪拌子および三方コックを備えた300ml二口フラスコを充分に窒素置換した後、シクロペンタジエン2.0ml (24.4mmol) および脱水テトラヒドロフラン80mlを加えた。氷水浴で冷やしながら、1.56mol/Lの*n*-ブチルリチウム/*n*-ヘキサン溶液17.3ml (27.0mmol) を徐々に加えた後、窒素雰囲気下室温で16時間攪拌した。ヘキサメチルリン酸トリアミド4.0mlを加えた後、氷水浴で冷やしながら、予め脱水テトラヒドロフラン50mlに溶解させた3,3'-(トリフルオロメチル)ベンゾフェノン8.80g (27.7mmol) を徐々に加えた。その後窒素雰囲気下室温で2.5時間攪拌し、氷水浴で冷やしながら1Nの塩酸100mlおよびジエチルエーテル50mlを加えた。得られた二層の溶液を300ml分液漏斗に移して数回振った後、水層を除いた。続いて、得られた有機層を水100mlで3回、飽和食塩水100mlで1回洗い、無水硫酸マグネシウムで1時間乾燥した。固体を濾別し、溶媒を留去して、油状物11.31gを得た。その後シリカゲルクロマトグラフィーによる分離を行い、橙色固体として6,6-{3-(トリフルオロメチル)フェニル}フルベンを得た。収量は3.13g (8.55mmol, 収率35.0%) であった。6,6-{3-(トリフルオロメチル)フェニル}フルベンの同定は、<sup>1</sup>H NMR スペクトルで行った。以下にその測定結果を示す。

<sup>1</sup>H NMR スペクトル(270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm 6.1-6.2(m, Cp, 2H), 6.6-6.7(m, Cp, 2H), 7.4-7.7(m, Ar(Ph), 8H)

20 (ii) (2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)シクロペンタジエニルビス{3-(トリフルオロメチル)フェニル}メタンの合成

磁気攪拌子、三方コックおよび滴下漏斗を備えた300ml二口フラスコを充分に窒素置換した後、2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレン0.695g (2.50mmol) を入れ、脱水テトラヒドロフラン40mlを加えた。氷水浴で冷やしながら、1.56mol/Lの*n*-ブチルリチウム/*n*-ヘキサン溶液1.7ml (2.7mmol) を徐々に加えた後、窒素雰囲気下室温で7時間攪拌した。メタノール/ドライアイス浴で冷やしながら、予め脱水テトラヒドロフラン20mlに溶解させた6,6-{3-(トリフルオロメチル)フェニル}フルベン1.01g (2.76mmol) を滴下漏斗を用いて30分間かけて徐々に加えた。その後室温ま

で徐々に昇温し、窒素雰囲気下室温で19時間攪拌した。飽和塩化アンモニウム水溶液100mlを徐々に加え、続いてジエチルエーテル100mlを加えた。得られた二層の溶液を300ml分液漏斗に移して数回振った後、水層を除いた。続いて、得られた有機層を水100mlで3回、飽和食塩水100mlで1回洗い、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。固体を濾別し、溶媒を留去して、固体1.89gを得た。その後シリカゲルクロマトグラフィーによる分離を行い、白色固体として(2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)シクロペンタジエニルビス{3-(トリフルオロメチル)フェニル}メタンを得た。収量は0.587g (0.910mmol, 収率36.4%)であった。(2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)シクロペンタジエニルビス{3-(トリフルオロメチル)フェニル}メタンの同定は、<sup>1</sup>H NMR スペクトルおよびFD-MS スペクトルで行った。以下にその測定結果を示す。

<sup>1</sup>H NMR スペクトル(270 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$ /ppm 1.13(s, *t*-Bu, 18H), 3.0-3.2(br, CH<sub>2</sub>(Cp), 1H), 5.50(s, CH(9-Flu), 1H), 6.3-6.6(br, Cp, 4H), 6.9-7.7(m, Ar(Flu) & Ar(Ph), 14H)

FD-MS スペクトル : M/z 644 (M<sup>+</sup>)

(iii) ビス{3-(トリフルオロメチル)フェニル}メチレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル){ $\eta^5$ -(2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)}ジルコニウムジクロリドの合成

滴下漏斗、磁気攪拌子を備えた100mlギルダールフラスコを十分に窒素置換した後、(2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)シクロペンタジエニルビス{3-(トリフルオロメチル)フェニル}メタン0.587g (0.910mmol)を入れ、脱水ジエチルエーテル30mlを加えた。氷水浴で冷やしながら、1.56mol/Lの*n*-ブチルリチウム/*n*-ヘキサン溶液1.24ml (1.93mmol)を徐々に加えた後、窒素雰囲気下室温で16時間攪拌した。メタノール/ドライアイス浴で冷やしながら四塩化ジルコニウム・テトラヒドロフラン錯体(1:2) 0.419g (1.11mmol)を加えた後、室温まで徐々に昇温し、窒素雰囲気下室温で3日間攪拌した。減圧下で溶媒を留去して得られた固体を脱水*n*-ヘキサンで洗浄し、続いて脱水ジクロロメタンで抽出した。このジクロロメタン溶液の上に脱水*n*-ヘキサンをのせて、約-20℃で再結晶し、橙色固体としてビス{3-(トリフルオロメチル)フェニル}メチレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)

ル) { $\eta^5$ -(2, 7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)} ジルコニウムジクロリドを得た。収量は 0.209 g (0.260 mmol, 収率 28.5%) であった。ビス{3-(トリフルオロメチル)フェニル}メチレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) { $\eta^5$ -(2, 7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)} ジルコニウムジクロリドの同定は、<sup>1</sup>H NMR スペクトルおよび FD-MS スペクトルで行った。以下にその測定結果を示す。

<sup>1</sup>H NMR スペクトル (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ /ppm 1.01 (s, *t*-Bu, 18H), 5.6-5.7 (m, Cp, 2H), 6.16 (d, *J*=9.6 Hz, Ar (Flu), 2H), 6.3-6.5 (m, Cp, 2H), 7.5-7.7 (m, Ar (Flu) & Ar (Ph), 6H), 8.0-8.3 (m, Ar (Flu) & Ar (Ph), 6H)

FD-MS スペクトル: *M/z* 804 (*M*<sup>+</sup>)

### 10 〔実施例 13〕

ジ (p-トリル) メチレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリドの合成

(i) シクロペンタジエニル(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジ-p-トリルメタンの合成

- 15 磁気攪拌子、三方コックおよび滴下漏斗を備えた 300 ml 二口フラスコを十分に窒素置換した後、オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレン 2.98 g (7.71 mmol) を入れ、脱水テトラヒドロフラン 60 ml を加えた。氷水浴で冷やしながら、1.56 mol/L の *n*-ブチルリチウム/*n*-ヘキサン溶液 5.2 ml (8.1 mmol) を徐々に加えた後、窒素雰囲気下室温で 7 時間
- 20 攪拌して溶液を得た。メタノール/ドライアイス浴で冷やしながら、予め脱水テトラヒドロフラン 30 ml に溶解させた 6,6-ジ-p-トリルフルベン 2.40 g (9.27 mmol) を滴下漏斗を用いて 20 分間かけて徐々に加えた。その後室温まで徐々に昇温し、窒素雰囲気下室温で 21 時間攪拌して溶液を得た。飽和塩化アンモニウム水溶液 100 ml を徐々に加え、続いてジエチルエーテル 100 ml
- 25 を加えた。得られた二層の溶液を 300 ml の分液漏斗に移して数回振った後、水層を除いた。続いて、得られた有機層を水 100 ml で 2 回、飽和食塩水 100 ml で 1 回洗い、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。固体を濾別し、溶媒を留去して得た固体を *n*-ヘキサンで洗浄して、白色固体としてシクロペンタジエニル(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジ-p-トリルメタンを得た。



収量は 3.55 g (5.50 mmol, 収率 71.3%) であった。シクロペンタジエニル(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジ-p-トリルメタンの同定は、<sup>1</sup>H NMR スペクトルおよび FD-MS スペクトルで行った。以下にその測定結果を示す。

- 5     <sup>1</sup>H NMR スペクトル (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ /ppm 0.8-1.7 (m, Me (OMOHDDBFlu), 24H), 2.1-2.4 (br, CH<sub>2</sub> (OMOHDDBFlu), 8H), 2.7-3.1 (br, CH<sub>2</sub> (Cp), 1H), 5.2-5.4 (m, CH (9-OMOHDDBFlu), 1H), 5.8-6.5 (br, Cp, 4H), 6.7-7.5 (br, Ar (OMOHDDBFlu) & Ar (p-tol), 10H), 7.29 (s, Ar (OMOHDDBFlu), 2H)

FD-MS スペクトル : M/z 644 (M<sup>+</sup>)

- 10   (ii) ジ (p-トリル) メチレン (η<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル) (η<sup>5</sup>-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリドの合成

- 滴下漏斗、磁気攪拌子を備えた 100 ml ギルダールフラスコを十分に窒素置換した後、シクロペンタジエニル(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジ-p-トリルメタン 1.10 g (1.56 mmol) を入れ、脱水ジエチルエーテル 30 ml を加えた。氷水浴で冷やしながら、1.56 mmol/L の n-ブチルリチウム / n-ヘキサン溶液 2.1 ml (3.3 mmol) を徐々に加えた後、窒素雰囲気下室温で 20 時間攪拌してスラリーを得た。メタノール / ドライアイス浴で冷やしながら四塩化ジルコニウム・テトラヒドロフラン錯体 (1 : 2) 0.552 g (1.46 mmol) を加えた後、室温まで徐々に昇温し、窒素雰囲気下室温で 24 時間攪拌してスラリーを得た。減圧下で溶媒を留去して得られた固体を n-ヘキサンで洗浄し、続いてジクロロメタンで抽出して溶液を得た。この溶液の溶媒を減圧下で留去し、赤桃色固体としてジ (p-トリル) メチレン (η<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル) (η<sup>5</sup>-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリドを得た。収量は 0.825 g (1.02 mmol, 収率 70.2%) であった。ジ (p-トリル) メチレン (η<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル) (η<sup>5</sup>-オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリドの同定は、<sup>1</sup>H NMR スペクトルおよび FD-MS スペクトルで行った。以下にその測定結果を示す。

<sup>1</sup>H NMR スペクトル (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ /ppm 0.82 (s, Me (OMOHDDBFlu), 6H), 0.93 (s,

Me (OMOHDBFlu), 6H), 1.40 (s, Me (OMOHDBFlu), 6H), 1.46 (s, Me (OMOHDBFlu), 6H), 1.5–1.7 (m, CH<sub>2</sub> (OMOHDBFlu), 8H), 2.32 (s, Me, 6H), 5.53 (t, J=2.6 Hz, Cp, 2H), 6.17 (s, Ar (OMOHDBFlu), 2H), 6.25 (t, J=2.6 Hz, Cp, 2H), 7.1–7.3 (m, Ar (p-tol), 4H), 7.6–7.8 (m, Ar (p-tol), 4H), 8.03 (s, Ar (Flu), 2H)

5 FD-MS スペクトル: M/z 804 (M<sup>+</sup>)

〔実施例 14〕

ビス(4-*tert*-ブチルフェニル)メチレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドの合成

(i) 4,4'-ジ-*tert*-ブチルベンゾフェノンの合成

10 磁気攪拌子、三方コック、温度計および滴下漏斗を備えた 500 ml 三口フラスコを十分に窒素置換した後、無水塩化アルミニウム 25.7 g (0.193 mol) および脱水四塩化炭素 60 ml を加えた。氷水浴で冷やしながら、*tert*-ブチルベンゼン 26.55 g (0.1977 mol) を滴下漏斗を用いて 1 時間かけて徐々に滴下した。この間、フラスコ内の温度を 5–17℃ に保った。その後、窒素下約 5℃ で 1 時間攪拌し、さらに窒素下室温で 24 時間攪拌した。得られたスラリーを、氷水 600 ml を入れた 3 L ビーカーに徐々に注いだ後、ジクロロメタン 500 ml を加えた。室温で 3 時間攪拌し、得られた二層の溶液を 2 L 分液漏斗に移して数回振った後、水層を除いた。続いて、得られた有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 200 ml で 1 回、水 200 ml で 3 回洗い、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。固体を濾別し、溶媒を留去して得た固体を *n*-ヘキサンで洗浄して、白色固体として 4,4'-ジ-*tert*-ブチルベンゾフェノンを得た。収量は 12.67 g (0.0430 mol, 収率 43.5%) であった。4,4'-ジ-*tert*-ブチルベンゾフェノンの同定は、<sup>1</sup>H NMR スペクトルおよび FD-MS スペクトルで行った。以下にその測定結果を示す。

25 <sup>1</sup>H NMR スペクトル (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ /ppm 1.35 (s, *t*-Bu, 18H), 7.4–7.5 (m, Ar, 4H), 7.7–7.8 (m, Ar, 4H)

FD-MS スペクトル: M/z 294 (M<sup>+</sup>)

(ii) 6,6-ビス(4-*tert*-ブチルフェニル)フルペンの合成

滴下漏斗、磁気攪拌子および三方コックを備えた 300 ml 二口フラスコを充

- 分に窒素置換した後、4,4'-ジ-*tert*-ブチルベンゾフェノン 6.03 g (20.5 mmol) を入れ、脱水テトラヒドロフラン 40 ml を加えた。ヘキサメチルリン酸トリアミド 4.0 ml を加えた後、氷水浴で冷やしながら、2.0 mmol/L のシクロペンタジエニルナトリウム/テトラヒドロフラン溶液 15.5 ml (31.0 mmol) を徐々に加えた後、窒素雰囲気下室温で 5 日間攪拌した。氷水浴で冷やしながら飽和塩化アンモニウム水溶液 100 ml を徐々に加え、続いてジエチルエーテル 100 ml を加えた。得られた二層の溶液を 300 ml 分液漏斗に移して数回振った後、水層を除いた。続いて、得られた有機層を水 50 ml で 5 回、飽和食塩水 50 ml で 1 回洗い、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。
- 10 固体を濾別し、溶媒を留去して、固体 8.02 g を得た。その後シリカゲルクロマトグラフィーによる分離を行い、橙色固体として 6,6-ビス(4-*tert*-ブチルフェニル)フルベンを得た。収量は 5.36 g (15.64 mmol, 収率 76.4%) であった。6,6-ビス(4-*tert*-ブチルフェニル)フルベンの同定は、<sup>1</sup>H NMR スペクトルで行った。以下にその測定結果を示す。
- 15 <sup>1</sup>H NMR スペクトル (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm 1.34 (s, *t*-Bu, 18H), 6.3-6.4 (m, Cp, 2H), 6.5-6.6 (m, Cp, 2H), 7.2-7.3 (m, Ar (Ph), 4H), 7.3-7.4 (m, Ar (Ph), 4H)
- (iii) ビス(4-*tert*-ブチルフェニル)シクロペンタジエニル(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)メタンの合成
- 20 磁気攪拌子、三方コックおよび滴下漏斗を備えた 300 ml 二口フラスコを十分に窒素置換した後、オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレン 2.01 g (5.21 mmol) を入れ、脱水テトラヒドロフラン 40 ml を加えた。氷水浴で冷やしながら、1.56 mmol/L の *n*-ブチルリチウム/*n*-ヘキサン溶液 3.5 ml (5.5 mmol) を徐々に加えた後、窒素雰囲気下室温で 1 日間
- 25 攪拌した。メタノール/ドライアイス浴で冷やしながら、予めテトラヒドロフラン 20 ml に溶解させた 6,6-ビス(4-*t*-ブチルフェニル)フルベン 1.78 g (5.20 mmol) を滴下漏斗を用いて 20 分間かけて徐々に加えた。その後室温まで徐々に昇温し、窒素雰囲気下室温で 3 日間攪拌した。飽和塩化アンモニウム水溶液 100 ml を徐々に加え、続いてジエチルエーテル 100 ml を加えた。得

られた二層の溶液を 300 ml 分液漏斗に移して数回振った後、水層を除いた。

続いて、得られた有機層を水 100 ml で 3 回、飽和食塩水 100 ml で 1 回洗い、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。固体を濾別し、溶媒を留去して得た固体を *n*-ヘキサンで洗浄して、白色固体としてビス(4-*tert*-ブチルフェニル)シクロペンタジエニル(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)メタンを得た。収量は 2.664 g (3.65 mmol, 収率 70.1%) であった。ビス(4-*tert*-ブチルフェニル)シクロペンタジエニル(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)メタンの同定は、<sup>1</sup>H NMR スペクトルおよび FD-MS スペクトルで行った。以下にその測定結果を示す。

- 10 <sup>1</sup>H NMR スペクトル(270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm 1.0-1.3(m, Me(OMOHDBFlu), 24H), 1.24(s, *t*-Bu, 18H), 1.5-1.7(br, CH<sub>2</sub>(OMOHDBFlu), 8H), 2.8-2.9(br, CH<sub>2</sub>(Cp), 1H), 5.3-5.4(m, CH(9-OMOHDBFlu), 1H), 6.0-6.5(br, Cp, 4H), 6.6-7.8(br, Ar(OMOHDBFlu) & Ar(Ph), 12H)

FD-MS スペクトル: M/z 729 (M<sup>+</sup>+1)

- 15 (iv) ビス(4-*tert*-ブチルフェニル)メチレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドの合成

滴下漏斗、磁気攪拌子を備えた 100 ml ギルダールフラスコを十分に窒素置換した後、ビス(4-*tert*-ブチルフェニル)シクロペンタジエニル(オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)メタン 0.709 g (0.972 mmol) を

- 20 入れ、脱水ジエチルエーテル 30 ml を加えた。氷水浴で冷やしながら、1.56 mmol/L の *n*-ブチルリチウム/*n*-ヘキサン溶液 1.30 ml (2.03 mmol) を徐々に加えた後、窒素雰囲気下室温で 39 時間攪拌した。メタノール/ドライアイス浴で冷やしながら四塩化ジルコニウム・テトラヒドロフラン錯体 (1:2) 0.273 g (0.724 mmol) を加えた後、室温まで徐々に
- 25 昇温し、窒素雰囲気下室温で 24 時間攪拌した。減圧下で溶媒を留去して得られた固体を *n*-ヘキサンで洗浄し、続いてジクロロメタンで抽出して溶液を得た。

この溶液の溶媒を減圧下で留去し、赤桃色固体としてビス(4-*tert*-ブチルフェニル)メチレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドを得た。収量は 0.200 g (0.22

5 mmol, 収率 31.1%)であった。ビス(4-*tert*-ブチルフェニル)メチレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドの同定は、 $^1\text{H}$  NMR スペクトルおよび FD-MS スペクトルで行った。以下にその測定結果を示す。

- 5  $^1\text{H}$  NMR スペクトル (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  /ppm 0.80 (s, Me (OMOHDBFlu), 6H), 0.94 (s, Me (OMOHDBFlu), 6H), 1.31 (s, *t*-Bu, 18H), 1.40 (s, Me (OMOHDBFlu), 6H), 1.45 (s, Me (OMOHDBFlu), 6H), 1.5-1.8 (m,  $\text{CH}_2$  (OMOHDBFlu), 8H), 5.54 (t,  $J=2.6$  Hz, Cp, 2H), 6.12 (s, Ar (OMOHDBFlu), 2H), 6.24 (t,  $J=2.6$  Hz, Cp, 2H), 7.35 (ddd,  $J=19.8$  Hz,  $J=8.2$  Hz,  $J=2.0$  Hz, Ar (Ph), 4H), 8.03 (s, Ar (Flu), 2H)

#### 10 【実施例 15】 -エチレン重合-

- 十分に窒素置換した内容量 500 ml のガラス製オートクレーブにトルエン 400 ml を装入し、エチレンを 100 L/時間の量で流通させ、75℃で10分間保持させておいた。これに、メチルアルミノキサンのトルエン溶液 ( $A1=1.21 \text{ mol/L}$ ) を 0.52 mmol 添加し、次いでジメチルメチレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル){ $\eta^5$ -(2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)}ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液 0.8  $\mu\text{mol}$  を加え重合を開始した。エチレンガスを 100 L/時間の量で連続的に供給し、常圧下、75℃で3分間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、80℃で12時間、減圧乾燥を行った結果、ポリ
- 20 マー 2.38 g が得られた。重合活性は 59.5 kg-PE/mol-Zr·hr であり、得られたポリマーの  $[\eta]$  は 4.49 dl/g であった。

#### 【実施例 16】 -エチレン重合-

- 十分に窒素置換した内容量 500 ml のガラス製オートクレーブにトルエン 400 ml を装入し、エチレンを 100 L/時間の量で流通させ、75℃で10分
- 25 間保持させておいた。これに、メチルアルミノキサンのトルエン溶液 ( $A1=1.21 \text{ mol/L}$ ) を 1.30 mmol 添加し、次いでジメチルメチレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル){ $\eta^5$ -(3,6-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)}ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液 2.0  $\mu\text{mol}$  を加え重合を開始した。エチレンガスを 100 L/時間の量で連続的に供給し、常圧下、75℃で4分間重合を行った後、

少量のメタノールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、80℃で12時間、減圧乾燥を行った結果、ポリマー4.30gが得られた。重合活性は32.3 kg-PE/mmole-Zr・hrであり、得られたポリマーの $[\eta]$ は2.78 dl/gであった。

#### 5 【実施例17】—エチレン重合—

十分に窒素置換した内容量500mlのガラス製オートクレーブにトルエン400mlを装入し、エチレンを100L/時間の量で流通させ、75℃で10分間保持させておいた。これに、メチルアルミノキサンのトルエン溶液(A1=1.21 mmole/L)を1.30 mmole添加し、次いでジフェニルメチレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル){ $\eta^5$ -(2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)}ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液2.0  $\mu$ mmoleを加え重合を開始した。エチレンガスを100L/時間の量で連続的に供給し、常圧下、75℃で2分間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、80℃で12時間、減圧乾燥を行った結果、  
15 ポリマー2.46gが得られた。重合活性は36.9 kg-PE/mmole-Zr・hrであり、得られたポリマーの $[\eta]$ は8.30 dl/gであった。

#### 【実施例18】—エチレン重合—

十分に窒素置換した内容量500mlのガラス製オートクレーブにトルエン400mlを装入し、エチレンを100L/時間の量で流通させ、75℃で10分  
20 間保持させておいた。これに、メチルアルミノキサンのトルエン溶液(A1=1.21 mmole/L)を1.30 mmole添加し、次いでジフェニルメチレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル){ $\eta^5$ -(3,6-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)}ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液2.0  $\mu$ mmoleを加え重合を開始した。エチレンガスを100L/時間の量で連続的に供給し、常圧下、75℃で4分間重合を行った  
25 後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、80℃で12時間、減圧乾燥を行った結果、ポリマー7.10gが得られた。重合活性は53.3 kg-PE/mmole-Zr・hrであり、得られたポリマーの $[\eta]$ は5.60 dl/gであった。

#### 【実施例19】—エチレン重合—

十分に窒素置換した内容量 500 ml のガラス製オートクレーブにトルエン 400 ml を装入し、エチレンを 100 L/時間の量で流通させ、75℃で10分間保持させておいた。これに、メチルアルミノキサンのトルエン溶液 ( $A1 = 1.21 \text{ mmol/L}$ ) を 1.25 mmol 添加し、次いでシクロヘキシリデン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) {  $\eta^5$ -(2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル) } ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液  $1.25 \mu\text{mol}$  を加え重合を開始した。エチレンガスを 100 L/時間の量で連続的に供給し、常圧下、75℃で5分間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、80℃で12時間、減圧乾燥を行った結果、

10 ポリマー 3.54 g が得られた。重合活性は  $34.0 \text{ kg-PE/mol-Zr} \cdot \text{hr}$  であり、得られたポリマーの  $[\eta]$  は  $4.37 \text{ dl/g}$  であった。

〔実施例 20〕－エチレン重合－

十分に窒素置換した内容量 500 ml のガラス製オートクレーブにトルエン 400 ml を装入し、エチレンを 100 L/時間の量で流通させ、75℃で10分間保持させておいた。これに、メチルアルミノキサンのトルエン溶液 ( $A1 = 1.21 \text{ mmol/L}$ ) を 0.52 mmol 添加し、次いでシクロヘキシリデン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) {  $\eta^5$ -(3,6-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル) } ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液  $0.8 \mu\text{mol}$  を加え重合を開始した。エチレンガスを 100 L/時間の量で連続的に供給し、常圧下、75℃で3分間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、80℃で12時間、減圧乾燥を行った結果、

20 ポリマー 1.91 g が得られた。重合活性は  $47.8 \text{ kg-PE/mol-Zr} \cdot \text{hr}$  であり、得られたポリマーの  $[\eta]$  は  $2.88 \text{ dl/g}$  であった。

〔実施例 21〕－エチレン重合－

25 十分に窒素置換した内容量 500 ml のガラス製オートクレーブにトルエン 400 ml を装入し、エチレンを 100 L/時間の量で流通させ、75℃で10分間保持させておいた。これに、メチルアルミノキサンのトルエン溶液 ( $A1 = 1.21 \text{ mmol/L}$ ) を 1.3 mmol 添加し、次いでジメチルメチレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)

ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液  $2.0 \mu\text{mol}$  を加え重合を開始した。エチレンガスを  $100 \text{ L/時間}$  の量で連続的に供給し、常圧下、 $75^\circ\text{C}$  で  $3.5$  分間重合を行った後、少量のイソブチルアルコールを添加して重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、 $80^\circ\text{C}$  で  $12$  時間、減圧乾燥を行った結果、ポリマー  $4.95 \text{ g}$  が得られた。重合活性は  $42.4 \text{ kg-PE/mmole-Zr}\cdot\text{hr}$  であり、得られたポリマーの  $[\eta]$  は  $3.92 \text{ dl/g}$  であった。

〔実施例 22〕－エチレン重合－

十分に窒素置換した内容量  $500 \text{ ml}$  のガラス製オートクレーブにトルエン  $400 \text{ ml}$  を装入し、エチレンを  $100 \text{ L/時間}$  の量で流通させ、 $75^\circ\text{C}$  で  $10$  分間保持させておいた。これに、メチルアルミノキサンのトルエン溶液 ( $\text{Al} = 1.21 \text{ mmole/L}$ ) を  $1.3 \text{ mmole}$  添加し、次いでジフェニルメチレン ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液  $2.0 \mu\text{mol}$  を加え重合を開始した。エチレンガスを  $100 \text{ L/時間}$  の量で連続的に供給し、常圧下、 $75^\circ\text{C}$  で  $3$  分間重合を行った後、少量のイソブチルアルコールを添加して重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、 $80^\circ\text{C}$  で  $12$  時間、減圧乾燥を行った結果、ポリマー収量は  $4.15 \text{ g}$  が得られた。重合活性は  $41.5 \text{ kg-PE/mmole-Zr}\cdot\text{hr}$  であり、得られたポリマーの  $[\eta]$  は  $10.5 \text{ dl/g}$  であった。

〔実施例 23〕－エチレン重合－

十分に窒素置換した内容量  $500 \text{ ml}$  のガラス製オートクレーブにトルエン  $400 \text{ ml}$  を装入し、エチレンを  $100 \text{ L/時間}$  の量で流通させ、 $75^\circ\text{C}$  で  $10$  分間保持させておいた。これに、メチルアルミノキサンのトルエン溶液 ( $\text{Al} = 1.21 \text{ mmole/L}$ ) を  $1.3 \text{ mmole}$  添加し、次いでシクロヘキシリデン ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液  $2.0 \mu\text{mol}$  を加え重合を開始した。エチレンガスを  $100 \text{ L/時間}$  の量で連続的に供給し、常圧下、 $75^\circ\text{C}$  で  $2$  分間重合を行った後、少量のイソブチルアルコールを添加して重合を停止した。ポリ



マー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、80℃で12時間、減圧乾燥を行った結果、ポリマー収量は2.00gが得られた。重合活性は30.0 kg-PE/mmole-Zr・hrであり、得られたポリマーの $[\eta]$ は2.23 dl/gであった。

#### 5 [実施例24] -エチレン重合-

十分に窒素置換した内容量500mlのガラス製オートクレーブにトルエン400mlを装入し、エチレンを100L/時間の量で流通させ、75℃で10分間保持させておいた。これに、メチルアルミノキサンのトルエン溶液(A1=1.21mol/L)を1.3mmole添加し、次いでジメチルシリレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液2.0 $\mu$ mmoleを加え重合を開始した。エチレンガスを100L/時間の量で連続的に供給し、常圧下、75℃で2分間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、80℃で12時間、減圧乾燥を行った結果、ポリマー2.38gが得られた。重合活性は35.7 kg-PE/mmole-Zr・hrであり、得られたポリマーの $[\eta]$ は8.33 dl/gであった。

#### [実施例25] -エチレン重合-

十分に窒素置換した内容量500mlのガラス製オートクレーブにトルエン400mlを装入し、エチレンを100L/時間の量で流通させ、75℃で10分間保持させておいた。これに、メチルアルミノキサンのトルエン溶液(A1=1.21mol/L)を1.3mmole添加し、次いでジフェニルシリレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液2.0 $\mu$ mmoleを加え重合を開始した。エチレンガスを100L/時間の量で連続的に供給し、常圧下、75℃で2.5分間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、80℃で12時間、減圧乾燥を行った結果、ポリマー3.78gが得られた。重合活性は45.4 kg-PE/mmole-Zr・hrであり、得られたポリマーの $[\eta]$ は6.25 dl/g

であった。

〔実施例 26〕－エチレン重合－

十分に窒素置換した内容量 500 ml のガラス製オートクレーブにトルエン 400 ml を装入し、エチレンを 100 L/時間の量で流通させ、75℃で10  
5 分間保持させておいた。これに、メチルアルミノキサンのトルエン溶液 ( $Al = 1.21 \text{ mmol/L}$ ) を 0.52 mmol 添加し、次いでジシクロヘキシルシリ  
レン ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) {  $\eta^5$ -(2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル) } ジル  
コニウムジクロリドのトルエン溶液 0.8  $\mu\text{mol}$  を加え重合を開始した。エチ  
レンガスを 100 L/時間の量で連続的に供給し、常圧下、75℃で2.5分間  
10 重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大  
過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、80℃で12時間、減圧乾燥を  
行った結果、ポリマー 3.64 g が得られた。重合活性は  $109.2 \text{ kg-PE / mmol-Zr} \cdot \text{hr}$  であり、得られたポリマーの  $[\eta]$  は  $7.70 \text{ dl/g}$  で  
あった。

15 〔実施例 27〕－エチレン重合－

十分に窒素置換した内容量 500 ml のガラス製オートクレーブにトルエン 4  
00 ml を装入し、エチレンを 100 L/時間の量で流通させ、75℃で10分  
間保持させておいた。これに、メチルアルミノキサンのトルエン溶液 ( $Al = 1.21 \text{ mmol/L}$ ) を 1.3 mmol 添加し、次いでジベンジルメチレン ( $\eta^5$ -シ  
20 クロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジ  
ルコニウムジクロリドのトルエン溶液 2.0  $\mu\text{mol}$  を加え重合を開始した。エ  
チレンガスを 100 L/時間の量で連続的に供給し、常圧下、75℃で2.5分  
間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を  
大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、80℃で12時間、減圧乾燥  
25 を行った結果、ポリマー 1.76 g が得られた。重合活性は  $21.1 \text{ kg-PE / mmol-Zr} \cdot \text{hr}$  であり、得られたポリマーの  $[\eta]$  は  $2.62 \text{ dl/g}$  で  
あった。

〔実施例 28〕－エチレン重合－

十分に窒素置換した内容量 500 ml のガラス製オートクレーブにトルエン 4

00mlを装入し、エチレンを100L/時間の量で流通させ、75℃で10分  
間保持させておいた。これに、メチルアルミノキサンのトルエン溶液(A1=1.  
21mol/L)を1.3mmol添加し、次いでジベンジルメチレン( $\eta^5$ -シ  
クロペンタジエニル){ $\eta^5$ -(3,6-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)}ジルコニウ  
ムジクロリドのトルエン溶液2.0 $\mu$ molを加え重合を開始した。エチレンガ  
5 スを100L/時間の量で連続的に供給し、常圧下、75℃で5分間重合を行っ  
た後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタ  
ノールに加え、ポリマーを析出させ、80℃で12時間、減圧乾燥を行った結果、  
ポリマー3.57gが得られた。重合活性は21.4kg-PE/mol-Z  
10 r·hrであり、得られたポリマーの $[\eta]$ は2.46dl/gであった。

〔実施例29〕-エチレン重合-

十分に窒素置換した内容量500mlのガラス製オートクレーブにトルエン  
400mlを装入し、エチレンを100L/時間の量で流通させ、75℃で10  
分間保持させておいた。これに、メチルアルミノキサンのトルエン溶液(A1=  
15 1.21mol/L)を0.52mmol添加し、次いでジ(p-トリル)メチレ  
ン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル){ $\eta^5$ -(2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)}ジルコ  
ニウムジクロリドのトルエン溶液0.8 $\mu$ molを加え重合を開始した。エチレ  
ンガスを100L/時間の量で連続的に供給し、常圧下、75℃で3分間重合を  
行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰の  
20 メタノールに加え、ポリマーを析出させ、80℃で12時間、減圧乾燥を行った  
結果、ポリマー2.00gが得られた。重合活性は50.0kg-PE/mol-  
Zr·hrであり、得られたポリマーの $[\eta]$ は10.5dl/gであった。

〔実施例30〕-エチレン重合-

十分に窒素置換した内容量500mlのガラス製オートクレーブにトルエン  
25 400mlを装入し、エチレンを100L/時間の量で流通させ、75℃で10  
分間保持させておいた。これに、メチルアルミノキサンのトルエン溶液(A1=  
1.36mol/L)を0.52mmol添加し、次いでビス{3-(トリフルオロ  
メチル)フェニル}メチレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル){ $\eta^5$ -(2,7-ジ-*tert*-ブチ  
ルフルオレニル)}ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液0.8 $\mu$ molを加え

重合を開始した。エチレンガスを100 L/時間の量で連続的に供給し、常圧下、75℃で3分間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、80℃で12時間、減圧乾燥を行った結果、ポリマー2.20 gが得られた。重合活性は55.0 kg-PE/mmol-Zr·hrであり、得られたポリマーの $[\eta]$ は10.0 dl/gであった。

〔実施例31〕-エチレン重合-

十分に窒素置換した内容量500 mlのガラス製オートクレーブにトルエン400 mlを装入し、エチレンを100 L/時間の量で流通させ、75℃で10分間保持させておいた。これに、メチルアルミノキサンのトルエン溶液(A1=1.21 mol/L)を0.52 mmol添加し、次いでジ(p-トリル)メチレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液0.8  $\mu$ molを加え重合を開始した。エチレンガスを100 L/時間の量で連続的に供給し、常圧下、75℃で2分間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、80℃で12時間、減圧乾燥を行った結果、ポリマー2.32 gが得られた。重合活性は87.0 kg-PE/mmol-Zr·hrであり、得られたポリマーの $[\eta]$ は11.5 dl/gであった。

〔実施例32〕-エチレン重合-

十分に窒素置換した内容量500 mlのガラス製オートクレーブにトルエン400 mlを装入し、エチレンを100 L/時間の量で流通させ、75℃で10分間保持させておいた。これに、メチルアルミノキサンのトルエン溶液(A1=1.36 mol/L)を0.52 mmol添加し、次いでビス(4-tert-ブチルフェニル)メチレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液0.8  $\mu$ molを加え重合を開始した。エチレンガスを100 L/時間の量で連続的に供給し、常圧下、75℃で2分間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、80℃で12

時間、減圧乾燥を行った結果、ポリマー 2.57 g が得られた。重合活性は  $96.4 \text{ kg-PE/mmole-Zr} \cdot \text{hr}$  であり、得られたポリマーの  $[\eta]$  は  $13.6 \text{ dl/g}$  であった。

〔比較例 1〕－エチレン重合－

- 5 十分に窒素置換した内容量 500 ml のガラス製オートクレープにトルエン 400 ml を装入し、エチレンを  $100 \text{ L/時間}$  の量で流通させ、 $75^\circ\text{C}$  で 10 分間保持させておいた。これに、メチルアルミノキサンのトルエン溶液 ( $A1 = 1.21 \text{ mole/L}$ ) を  $0.52 \text{ mmole}$  添加し、次いでジメチルメチレン ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -フルオレニル) ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液
- 10  $0.8 \mu\text{mole}$  を加え重合を開始した。エチレンガスを  $100 \text{ L/時間}$  の量で連続的に供給し、常圧下、 $75^\circ\text{C}$  で 6 分間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、 $80^\circ\text{C}$  で 12 時間、減圧乾燥を行った結果、ポリマー 1.64 g が得られた。重合活性は  $20.5 \text{ kg-PE/mmole-Zr} \cdot \text{hr}$  であり、得られた
- 15 ポリマーの  $[\eta]$  は  $3.08 \text{ dl/g}$  であった。

〔比較例 2〕－エチレン重合－

- 十分に窒素置換した内容量 500 ml のガラス製オートクレープにトルエン 400 ml を装入し、エチレンを  $100 \text{ L/時間}$  の量で流通させ、 $75^\circ\text{C}$  で 10 分間保持させておいた。これに、メチルアルミノキサンのトルエン溶液 ( $A1 = 1.21 \text{ mole/L}$ ) を  $0.52 \text{ mmole}$  添加し、次いでジフェニルメチレン ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -フルオレニル) ジルコニウムジクロリドのトルエン
- 20 溶液  $0.8 \mu\text{mole}$  を加え重合を開始した。エチレンガスを  $100 \text{ L/時間}$  の量で連続的に供給し、常圧下、 $75^\circ\text{C}$  で 3 分間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマー
- 25 を析出させ、 $80^\circ\text{C}$  で 12 時間、減圧乾燥を行った結果、ポリマー 1.17 g が得られた。重合活性は  $29.3 \text{ kg-PE/mmole-Zr} \cdot \text{hr}$  であり、得られたポリマーの  $[\eta]$  は  $5.96 \text{ dl/g}$  であった。

〔比較例 3〕－エチレン重合－

十分に窒素置換した内容量 500 ml のガラス製オートクレープにトルエン 4

- 00mlを装入し、エチレンを100L/時間の量で流通させ、75℃で10分間保持させておいた。これに、メチルアルミノキサン（トルエン溶液（ $A1 = 1.21 \text{ mmol/L}$ ）を1.30mmol添加し、次いでシクロヘキシリデン（ $\eta^5$ -シクロペンタジエニル）（ $\eta^5$ -フルオレニル）ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液2.0 $\mu\text{mol}$ を加え重合を開始した。エチレンガスを100L/時間の量で連続的に供給し、常圧下、75℃で5分間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、80℃で12時間、減圧乾燥を行った結果、ポリマー0.80gが得られた。重合活性は4.8kg-PE/mmol-Zr $\cdot$ hrであり、得られたポリマーの $[\eta]$ は3.82dl/gであった。

〔実施例33〕-エチレン/ヘキセン共重合-

〔固体触媒成分の調製〕

- 200℃で3時間乾燥したシリカ8.5kgを33lのトルエンで懸濁状にした後、メチルアルミノキサン溶液（ $A1 = 1.42 \text{ mmol/L}$ ）82.7Lを30分で滴下した。次いで1.5時間かけて115℃まで昇温し、その温度で4時間反応させた。その後60℃まで降温し、上澄み液をデカンテーション法によって除去した。得られた固体触媒成分をトルエンで3回洗浄した後、トルエンで再懸濁化して固体触媒成分（a）を得た（全容積150L）。

〔担持触媒の調製〕

- 20 十分に窒素置換した100mlの二つ口フラスコ中に、トルエン5mlに懸濁させた上記で調整した固体触媒成分（a）をアルミニウム換算で237.4 $\mu\text{mol}$ 入れ、その懸濁液を攪拌しながら、室温下（23℃）、ジメチルメチレン（ $\eta^5$ -シクロペンタジエニル）{ $\eta^5$ -(2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)}ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液0.90 $\mu\text{mol}$ を加えた後、室温で60分攪拌した。攪拌を停止後、上澄み液をデカンテーションで取り除き、*n*-ヘプタン10mlを用いて洗浄を4回行い、固体触媒成分（b）を得た。

〔エチレン/ヘキセン共重合〕

十分に窒素置換した1000mlのオートクレーブに*n*-ヘプタン500mlを入れ、1mol/lトリイソブチルアルミニウム0.25ml（0.25mm

5    0 l)、1-ヘキセン 3.0 ml、上記で得た固体触媒成分 (b) を投入し、エチレンガスで 8.0 kg/cm<sup>2</sup>G に加圧し、80℃で重合を開始した。重合中は 8.0 kg/cm<sup>2</sup>G に保つようにエチレンガスを添加し、60分間重合した。重合後、脱圧し、メタノールを加えて触媒を失活させた後、ポリマーを濾過、洗浄し、真空下 80℃で 12 時間乾燥した。得られたポリマーは 40.5 g であった。重合活性は 45.0 kg-Polymer/mmole-Zr·hr であった。

このポリマーについて、MFR<sub>2.16</sub>、密度、Mw/Mn を測定した。その結果、MFR<sub>2.16</sub> 0.01 g/10 分以下、密度 0.921 g/cm<sup>3</sup>、Mw=208,909、Mw/Mn=2.13 であった。

#### 10    [実施例 3 4] -エチレン/ヘキセン共重合-

##### [担持触媒の調製]

遷移金属錯体としてジメチルメチレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル){ $\eta^5$ -(2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)}ジルコニウムジクロリドの代わりにジメチルメチレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル){ $\eta^5$ -(3,6-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)}ジルコニウムジクロリドを用いた以外は実施例 3 3 と同様の方法で調整を行い、固体触媒成分 (c) を得た。

##### [エチレン/ヘキセン共重合]

固体触媒成分 (b) の代わりに上記で得た固体触媒成分 (c) を Zr 原子 0.460  $\mu$ mol 相当用いた以外は、実施例 3 3 と同様な操作を行った。得られた
 20    ポリマーは 26.2 g であった。重合活性は 57.0 kg-Polymer/mmole-Zr·hr であった。このポリマーについて、MFR<sub>2.16</sub>、密度、Mw/Mn を測定した。

その結果、MFR<sub>2.16</sub> 0.01 g/10 分以下、密度 0.924 g/cm<sup>3</sup>、Mw=166,186、Mw/Mn=2.33 であった。

#### 25    [実施例 3 5] -エチレン/ヘキセン共重合-

##### [担持触媒の調製]

遷移金属錯体としてジメチルメチレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル){ $\eta^5$ -(2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)}ジルコニウムジクロリドの代わりにジフェニルメチレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル){ $\eta^5$ -(2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)}ジ

ルコニウムジクロリドを用いた以外は実施例 3 3 と同様の方法で調整を行い、固体触媒成分 (d) を得た。

[エチレン／ヘキセン共重合]

固体触媒成分 (b) の代わりに上記で得た固体触媒成分 (d) を Zr 原子 0.406 μmol 相当用いた以外、実施例 3 3 と同様な操作を行った。得られたポリマーは 28.6 g であった。重合活性は 70.4 kg-Polymer / mmol-Zr · hr であった。

このポリマーについて、MFR<sub>21.6</sub>、密度、Mw/Mn を測定した。

その結果、MFR<sub>21.6</sub> 0.01 g / 10 分以下、密度 0.917 g / cm<sup>3</sup>、Mw = 557,800、Mw/Mn = 2.28 であった。

[実施例 3 6] -エチレン／ヘキセン共重合-

[担持触媒の調製]

遷移金属錯体としてジメチルメチレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル){ $\eta^5$ -(2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)}ジルコニウムジクロリドの代わりにジフェニルメチレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル){ $\eta^5$ -(3,6-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)}ジルコニウムジクロリドを用いた以外は実施例 3 3 と同様の方法で調整を行い、固体触媒成分 (e) を得た。

[エチレン／ヘキセン共重合]

固体触媒成分 (b) の代わりに上記で得た固体触媒成分 (e) を Zr 原子 0.224 μmol 相当用い、重合時間を 70 分間に変えた以外は、実施例 3 3 と同様な操作を行った。得られたポリマーは 50.6 g であった。重合活性は 193.6 kg-Polymer / mmol-Zr · hr であった。

このポリマーについて、MFR<sub>21.6</sub>、密度、Mw/Mn を測定した。

その結果、MFR<sub>21.6</sub> 0.01 g / 10 分以下、密度 0.923 g / cm<sup>3</sup>、Mw = 401,031、Mw/Mn = 2.39 であった。

[実施例 3 7] -エチレン／ヘキセン共重合-

[担持触媒の調製]

遷移金属錯体としてジメチルメチレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル){ $\eta^5$ -(2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)}ジルコニウムジクロリドの代わりにシクロヘキシ



リデン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル){ $\eta^5$ -(2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)}ジルコニウムジクロリドを用いた以外は実施例33と同様の方法で調整を行い、固体触媒成分(f)を得た。

[エチレン/ヘキセン共重合]

- 5 固体触媒成分(b)の代わりに上記で得た固体触媒成分(f)をZr原子0.684  $\mu\text{mol}$ 相当用いた以外は、実施例33と同様な操作を行った。得られたポリマーは34.8gであった。重合活性は50.9  $\text{kg-Polymer/mol-Zr}\cdot\text{hr}$ であった。

このポリマーについて、MFR<sub>2.16</sub>、密度、Mw/Mnを測定した。

- 10 その結果、MFR<sub>2.16</sub>0.01g/10分以下、密度0.921  $\text{g/cm}^3$ 、Mw=159,424、Mw/Mn=1.81であった。

[実施例38] -エチレン/ヘキセン共重合-

[担持触媒の調製]

- 15 十分に窒素置換した300mlの攪拌機付き四つ口フラスコ中に、トルエンに懸濁させた上記で調製した固体触媒成分(a)をアルミニウム換算で14.36  $\text{mmol}$ 入れ、その懸濁液を攪拌しながら、室温下、ジフェニルメチレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドの2  $\text{mmol/L}$ のトルエン溶液を29.0ml(0.0580  $\text{mmol}$ )加えた後、60分間攪拌した。攪拌を停止後、上澄み液をデカン
- 20 テーションで取り除き、*n*-ヘプタン50mlを用いて洗浄を4回を行い、得られた担持触媒を約100mlの*n*-ヘプタンにリスラリーし、触媒懸濁液として、固体触媒(g)を得た。

[エチレン/ヘキセン共重合]

- 25 十分に窒素置換した1000mlのオートクレーブに*n*-ヘプタン500mlを入れ、1  $\text{mol/L}$ トリイソブチルアルミニウム0.25ml(0.25  $\text{mmol}$ )、1-ヘキセン3.0ml、上記で得た固体触媒成分(g)1.97ml(1.082  $\mu\text{mol}$ 相当)を投入し、エチレンガスで8.0  $\text{kg/cm}^2\text{G}$ に加圧し、80℃で重合を開始した。重合中は8.0  $\text{kg/cm}^2\text{G}$ に保つようにエチレンガスを添加し、30分間重合した。重合後、脱圧し、メタノールを加えて触媒を失

活させた後、ポリマーを濾過、洗浄し、真空下80℃で12時間乾燥した。得られたポリマーは104.9gであった。重合活性は193.9 kg-Polymer/mmol-Zr·hrであった。このポリマーについて、MFR<sub>2.16</sub>、密度、Mw/Mnを測定した。

- 5     その結果、MFR<sub>2.16</sub>0.01g/10分以下、密度0.918g/cm<sup>3</sup>、Mw=668,700、Mw/Mn=2.45であった。

〔実施例39〕－エチレン／ヘキセン共重合－

〔担持触媒の調製〕

- 10     遷移金属錯体としてジフェニルメチレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドの代わりにジメチルメチレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドを用いた以外は実施例38と同様の方法で調整を行い、固体触媒成分(h)を得た。

〔エチレン／ヘキセン共重合〕

- 15     固体触媒成分(b)の代わりに上記で得た固体触媒成分(h)をZr原子0.460μmol相当用い、重合時間を60分間に変えた以外は、実施例38と同様な操作を行った。得られたポリマーは96.7gであった。重合活性は210.2 kg-Polymer/mmol-Zr·hrであった。このポリマーについて、MFR<sub>2.16</sub>、密度、Mw/Mnを測定した。

- 20     その結果、MFR<sub>2.16</sub>0.01g/10分以下、密度0.920g/cm<sup>3</sup>、Mw=201,500、Mw/Mn=1.86であった。

〔実施例40〕－エチレン／ヘキセン共重合－

〔担持触媒の調製〕

- 25     遷移金属錯体としてジフェニルメチレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドの代わりにジメチルシリレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドを用いた以外は実施例38と同様の方法で調整を行い、固体触媒成分(i)を得た。

〔エチレン／ヘキセン共重合〕

固体触媒成分 (b) の代わりに上記で得た固体触媒成分 (i) を Zr 原子 0.224 mmol 相当用い、重合時間を 60 分間にかえた以外は、実施例 38 と同様な操作を行った。得られたポリマーは 50.4 g であった。重合活性は 224.8 kg-Polymer / mmol-Zr · hr であった。このポリマーについて、MFR<sub>10</sub>、密度、Mw / Mn を測定した。

その結果、MFR<sub>10</sub> 0.01 g / 10 分以下、密度 0.924 g / cm<sup>3</sup>、Mw = 362,800、Mw / Mn = 2.42 であった

〔実施例 41〕 - エチレン / ヘキセン共重合 -

〔担持触媒の調製〕

10 遷移金属錯体としてジフェニルメチレン ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリドの代わりに、ジフェニルシリレン ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリドを用いた以外は、上記実施例 38 と同様に行い、固体触媒成分 (j) を得た。

15 〔エチレン / ヘキセン共重合〕

固体触媒成分 (b) の代わりに上記で得た固体触媒成分 (j) を Zr 原子 0.304 mmol 相当用い、重合時間を 60 分間にかえた以外は、実施例 38 と同様な操作を行った。得られたポリマーは 54.6 g であった。重合活性は 179.2 kg-Polymer / mmol-Zr · hr であった。このポリマーについて、MFR<sub>10</sub>、密度、Mw / Mn を測定した。

その結果、MFR<sub>10</sub> 0.01 g / 10 分以下、密度 0.927 g / cm<sup>3</sup>、Mw = 477,638、Mw / Mn = 2.07 であった

〔実施例 42〕 - エチレン / ヘキセン共重合 -

〔担持触媒の調製〕

25 遷移金属錯体としてジフェニルメチレン ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリドの代わりに、ジシクロヘキシルシリレン ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) {  $\eta^5$ -(2,7-ジ-*t*-ブチルフルオレニル) } ジルコニウムジクロリドを用いた以外は、上記実施例 38 と同様に行い、固体触媒成分 (k) を得た。

## [エチレン／ヘキセン共重合]

固体触媒成分 (b) の代わりに上記で得た固体触媒成分 (k) を Zr 原子 0.296 mmol 相当用い、重合時間を 60 分間に変えた以外は、実施例 38 と同様な操作を行った。得られたポリマーは 49.9 g であった。重合活性は 168.

- 5 6 kg-Polymer / mmol-Zr · hr であった。このポリマーについて、 $MFR_{2.16}$ 、密度、 $Mw/Mn$  を測定した。

その結果、 $MFR_{2.16}$  0.01 g / 10 分以下、密度 0.933 g / cm<sup>3</sup>、 $Mw = 283,381$ 、 $Mw/Mn = 2.41$  であった。

## [実施例 43] -エチレン／ヘキセン共重合- (MC-47)

- 10 [担持触媒の調製]

遷移金属錯体としてジフェニルメチレン ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリドの代わりに、ジ (p-トリル) メチレン ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) {  $\eta^5$ -(2,7-ジ-*t*-ブチルフルオレニル) } ジルコニウムジクロリドを用いた以外は、上記実施例 38 と同

- 15 様にいき、固体触媒成分 (1) を得た。

## [エチレン／ヘキセン共重合]

固体触媒成分 (b) の代わりに上記で得た固体触媒成分 (1) を Zr 原子 0.423 mmol 相当用い、重合時間を 60 分間に変えた以外は、実施例 38 と同様な操作を行った。得られたポリマーは 38.1 g であった。重合活性は 90.

- 20 1 kg-Polymer / mmol-Zr · hr であった。

このポリマーについて、 $MFR_{21.6}$ 、密度、 $Mw/Mn$  を測定した。その結果、 $MFR_{21.6}$  0.01 g / 10 分以下、密度 0.918 g / cm<sup>3</sup>、 $Mw = 643,870$ 、 $Mw/Mn = 2.36$  であった。

## [実施例 44] -エチレン／ヘキセン共重合-

- 25 [担持触媒の調製]

遷移金属錯体としてジフェニルメチレン ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリドの代わりに、ビス {3-(トリフルオロメチル)フェニル} メチレン ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) {  $\eta^5$ -(2,7-ジ-*t*-ブチルフルオレニル) } ジルコニウムジクロリドを用いた以

外は、上記実施例 38 と同様に行い、固体触媒成分 (m) を得た。

[エチレン／ヘキセン共重合]

固体触媒成分 (b) の代わりに上記で得た固体触媒成分 (m) を Zr 原子 0.401  $\mu\text{mol}$  相当用い、重合時間を 60 分間に変えた以外は、実施例 38 と同様な操作を行った。得られたポリマーは 53.6 g であった。重合活性は 133.7 kg-Polymer / mmol-Zr · hr であった。このポリマーについて、MFR<sub>21.6</sub>、密度、Mw / Mn を測定した。

その結果、MFR<sub>21.6</sub> 0.01 g / 10 分以下、密度 0.928 g / cm<sup>3</sup>、Mw = 677,910、Mw / Mn = 2.68 であった。

10 [実施例 45] - エチレン／ヘキセン共重合 -

[担持触媒の調製]

遷移金属錯体としてジフェニルメチレン ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリドの代わりに、ジ (p-トリル) メチレン ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリドを用いた以外は、上記実施例 38 と同様に行い、固体触媒成分 (n) を得た。

[エチレン／ヘキセン共重合]

固体触媒成分 (b) の代わりに上記で得た固体触媒成分 (n) を Zr 原子 0.186  $\mu\text{mol}$  相当用い、重合時間を 60 分間に変えた以外は、実施例 38 と同様な操作を行った。得られたポリマーは 48.2 g であった。重合活性は 259.1 kg-Polymer / mmol-Zr · hr であった。

このポリマーについて、MFR<sub>21.6</sub>、密度、Mw / Mn を測定した。その結果、MFR<sub>21.6</sub> 0.01 g / 10 分以下、密度 0.919 g / cm<sup>3</sup>、Mw = 965,614、Mw / Mn = 2.97 であった

25 [実施例 46] - エチレン／ヘキセン共重合 -

[担持触媒の調製]

遷移金属錯体としてジフェニルメチレン ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリドの代わりに、ビス (4-t-ブチルフェニル) メチレン ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) ( $\eta^5$ -オク

タメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリドを用いた  
 以外は、上記実施例 38 と同様に行い、固体触媒成分 (o) を得た。

[エチレン/ヘキセン共重合]

固体触媒成分 (b) の代わりに上記で得た固体触媒成分 (o) を Zr 原子 0.  
 5 140  $\mu\text{mol}$  相当用い、重合時間を 60 分間に変えた以外は、実施例 38 と同  
 様な操作を行った。得られたポリマーは 39.99 g であった。重合活性は 28  
 5.6 kg-Polymer/mmol-Zr $\cdot$ hr であった。

このポリマーについて、MFR<sub>21.6</sub>、密度、Mw/Mn を測定した。その結果、  
 10 MFR<sub>21.6</sub> 0.01 g/10 分以下、密度 0.918 g/cm<sup>3</sup>、Mw=848,  
 700、Mw/Mn=2.32 であった。

[比較例 4] -エチレン/ヘキセン共重合-

[担持触媒の調製]

遷移金属錯体としてジフェニルメチレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -オ  
 15 クタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリドの代わ  
 りに、ジメチルメチレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -フルオレニル) ジルコ  
 ニウムジクロリドを用いた以外は、上記実施例 38 と同様に行い、固体触媒成分  
 (p) を得た。

[エチレン/ヘキセン共重合]

固体触媒成分 (b) の代わりに上記で得た固体触媒成分 (p) を Zr 原子 1.  
 20 052  $\mu\text{mol}$  相当用い、重合時間を 60 分間に変えた以外は、実施例 38 と同  
 様な操作を行った。得られたポリマーは 25.4 g であった。重合活性は 24.  
 1 kg-Polymer/mmol-Zr $\cdot$ hr であった。

このポリマーについて、MFR<sub>2.16</sub>、密度、Mw/Mn を測定した。その結果、  
 25 MFR<sub>2.16</sub> 0.01 g/10 分以下、密度 0.925 g/cm<sup>3</sup>、Mw=166,  
 538、Mw/Mn=2.24 であった。

[比較例 5] -エチレン/ヘキセン共重合-

[担持触媒の調製]

遷移金属錯体としてジフェニルメチレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -オ  
 クタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリドの代わ

りに、ジメチルシリレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -フルオレニル)ジルコニウムジクロリドを用いた以外は、上記実施例 38 と同様に行い、固体触媒成分 (q) を得た。

[エチレン/ヘキセン共重合]

- 5 固体触媒成分 (b) の代わりに上記で得た固体触媒成分 (q) を Zr 原子 1.000  $\mu\text{mol}$  相当用い、重合時間を 60 分間に変えた以外は、実施例 38 と同様な操作を行った。得られたポリマーは 30.3 g であった。重合活性は 30.2 kg-Polymer/mmol-Zr $\cdot$ hr であった。このポリマーについて、MFR<sub>2.16</sub>、密度、Mw/Mn を測定した。
- 10 その結果、MFR<sub>2.16</sub> 0.01 g/10 分以下、密度 0.924 g/cm<sup>3</sup>、Mw=250,363、Mw/Mn=2.07 であった。

[比較例 6] -エチレン/ヘキセン共重合-

[担持触媒の調製]

- 15 遷移金属錯体としてジフェニルメチレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリドの代わりに、ジフェニルメチレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -フルオレニル)ジルコニウムジクロリドを用いた以外は、上記実施例 38 と同様に行い、固体触媒成分 (r) を得た。

[エチレン/ヘキセン共重合]

- 20 固体触媒成分 (b) の代わりに上記で得た固体触媒成分 (r) を Zr 原子 1.020  $\mu\text{mol}$  相当用い、重合時間を 60 分間に変えた以外は、実施例 38 と同様な操作を行った。得られたポリマーは 39.2 g であった。重合活性は 38.4 kg-Polymer/mmol-Zr $\cdot$ hr であった。
- このポリマーについて、MFR<sub>2.16</sub>、密度、Mw/Mn を測定した。その結果、
- 25 MFR<sub>2.16</sub> 0.01 g/10 分、密度 0.922 g/cm<sup>3</sup>、Mw=387,200、Mw/Mn=1.97 であった。

[比較例 7] -エチレン/ヘキセン共重合-

[担持触媒の調製]

遷移金属錯体としてジフェニルメチレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -オ

クタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリドの代わりに、ジフェニルシリレン( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)( $\eta^5$ -フルオレニル) ジルコニウムジクロリドを用いた以外は、上記実施例 38 と同様に行い、固体触媒成分(s)を得た。

5     [エチレン/ヘキセン共重合]

固体触媒成分(b)の代わりに上記で得た固体触媒成分(s)をZr原子0.870  $\mu\text{mol}$ 相当用い、重合時間を60分間に変えた以外は、実施例38と同様な操作を行った。得られたポリマーは27.5gであった。重合活性は31.5 kg-Polymer/mmol-Zr·hrであった。

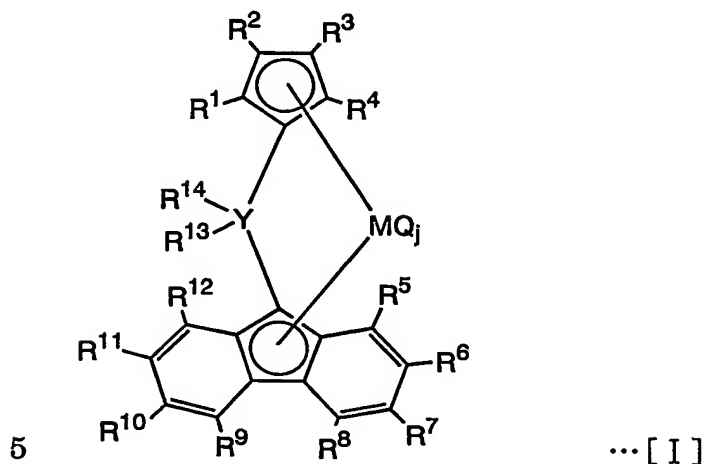
- 10     このポリマーについて、MFR<sub>2.16</sub>、密度、Mw/Mnを測定した。その結果、MFR<sub>2.16</sub>0.01g/10分以下、密度0.924g/cm<sup>3</sup>、Mw=275,063、Mw/Mn=1.94であった。



## 請 求 の 範 囲

1.

下記一般式[I]で表されることを特徴とする架橋メタロセン化合物；



(式[I]において、Yは炭素、ケイ素、ゲルマニウムおよびスズ原子から選ばれ、MはTi、ZrまたはHfであり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、R<sup>5</sup>からR<sup>12</sup>までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよく、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>は炭化水素基およびケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>が互いに結合して環を形成してもよい。(但し、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>が全て水素であるか、又はR<sup>6</sup>およびR<sup>11</sup>が共に炭化水素基である場合は、R<sup>13</sup>とR<sup>14</sup>はフェニル基、メチル基、シクロヘキシリデン基以外の炭化水素基であり、R<sup>7</sup>およびR<sup>10</sup>が共に炭化水素基である場合は、R<sup>13</sup>とR<sup>14</sup>はフェニル基およびメチル基以外の炭化水素基である。) Qはハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、jは1～4の整数である。)

2.

20 前記一般式[I]におけるR<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>が無置換または置換アリール基であり、R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>のうちの少なくとも1つ以上は置換アリール基であり、MはTiまたはZrであることを特徴とする、請求の範囲第1項に記載の架橋メタロセン化

合物。

3.

前記一般式[I]における $R^{13}$ または $R^{14}$ が、炭素数1から20の炭化水素基、ハロゲン含有炭化水素基、ハロゲン原子、酸素含有基、窒素含有基から同一または異なる組合せで選ばれる、少なくとも1つ以上の置換基を有する置換アリール基であることを特徴とする、請求の範囲第2項に記載の架橋メタロセン化合物。

4.

前記一般式[I]において、 $R^{13}$  および $R^{14}$  のうちの一方、または両方が $R^{15}R^{16}CH-$ 基で表され、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれることを特徴とする、請求の範囲第1項に記載の架橋メタロセン化合物。

5.

前記一般式[I]において、 $R^{13}$  および $R^{14}$  のうちの一方または両方が $R^{15}R^{16}CH-$ 基で表され、 $R^{15}$ と $R^{16}$ は互いに結合して環を形成していることを特徴とする、請求の範囲第4項に記載の架橋メタロセン化合物。

15 6.

前記一般式[I]におけるYが炭素であり、 $R^{13}$ 及び $R^{14}$ は互いに結合して環を形成した $-CH_2(CH_2)_n-$ で表されるシクロアルキリデン基であり、nは1～10の整数であり、 $R^7$ および $R^{10}$ が炭素数1～20の炭化水素基であることを特徴とする、請求の範囲第1項に記載の架橋メタロセン化合物。

20 7.

前記一般式[I]において、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ から任意の組合せで選ばれる3つ以上の置換基が、炭素数1から20の炭化水素基またはケイ素含有基であることを特徴とする、請求の範囲第1項に記載の架橋メタロセン化合物。

25 8.

前記一般式[I]において、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{10}$ および $R^{11}$ が炭素数1から20の炭化水素基またはケイ素含有基であることを特徴とする、請求の範囲第7項に記載の架橋メタロセン化合物。

9.

前記一般式[I]において、 $R^6$ と $R^7$ が互いに結合して環を形成し、 $R^{10}$ と $R^{11}$ が互いに結合して環を形成していることを特徴とする請求の範囲第7項に記載の架橋メタロセン化合物。

10.

- 5 前記一般式[I]において、 $R^5$ から $R^{12}$ は同時に水素ではなく、 $R^{13}$ および $R^{14}$ がそれぞれメチル基またはフェニル基であるときは、 $R^6$ および $R^{11}$ は $t$ -ブチル基ではなく、Yはケイ素、ゲルマニウムまたはスズであることを特徴とする、請求の範囲第1に記載の架橋メタロセン化合物。

11.

- 10 前記一般式[I]において、Yがケイ素またはゲルマニウムであることを特徴とする、請求の範囲第10項に記載の架橋メタロセン化合物。

12.

前記一般式[I]において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ が全て水素原子であることを特徴とする、請求の範囲第1項に記載の架橋メタロセン化合物。

- 15 13.

請求の範囲第1項に記載の架橋メタロセン化合物を含むオレフィン重合触媒。

14.

(A) 請求の範囲第1項～12項のいずれか1項に記載の架橋メタロセン化合物、および

- 20 (B) (B-1) 有機金属化合物

(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物

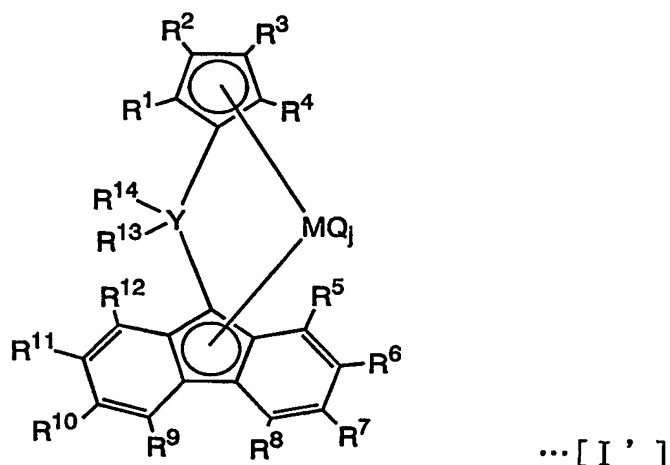
(B-3) メタロセン化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物、とからなるオレフィン重合触媒。

15.

- 25 請求の範囲第14項に記載のオレフィン重合触媒の存在下で、エチレンおよび $\alpha$ -オレフィンから選ばれる1種以上のモノマーを重合する方法であって、モノマーの少なくとも1種がエチレンであり、ポリマー中のエチレンの割合が50モル%を超えるエチレン系重合体得られるように重合することを特徴とする、オレフィンの重合方法。

16.

エチレンおよび $\alpha$ -オレフィンから選ばれる1種以上のモノマーを重合する方法であって、モノマーの少なくとも1種がエチレンであり、ポリマー中のエチレンの割合が50モル%を超えるエチレン系重合体得られるように、重合を下記一般式[I']で表される架橋メタロセン化合物を含むオレフィン重合触媒の存在下で行なうことを特徴とする、オレフィンの重合方法。



(式[I']において、Yは炭素、ケイ素、ゲルマニウムまたはスズ原子から選ばれ、MはTi、ZrまたはHfであり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、R<sup>5</sup>からR<sup>12</sup>は同時に水素ではなく、R<sup>5</sup>からR<sup>12</sup>までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよく、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>は炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよく、Qはハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、jは1~4の整数である。)

17.

一般式[I]で表わされるメタロセン化合物または一般式[I']で表わされるメタロセン化合物が、担持された形態で用いられることを特徴とする、請求の範囲第15項または第16項に記載のオレフィンの重合方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/01656

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C07F7/02, C07F7/08, C08F4/64, C08F10/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C07F7/02, C07F7/08, C08F4/64, C08F10/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1138687 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 04 October, 2001 (04.10.01), & WO 01/27124 A2	1-17
X	US 5886202 A (Michael Jung), 23 May, 1999 (23.05.99), & WO 99/14219 A1 & EP 1023298 A1	1-17
X	EP 685495 A1 (PHILLIPS PETROLEUM CO.), 06 December, 1995 (06.12.95), & JP 8-59729 A	1-17
X	EP 577581 A2 (FINA TECHNOLOGY, INC.), 05 January, 1994 (05.01.94), & JP 6-172443 A & US 5710222 A	1-17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
04 July, 2003 (04.07.03)

Date of mailing of the international search report  
15 July, 2003 (15.07.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP03/01656

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2002/137959 A1 (Francis C. Rix), 26 September, 2002 (26.09.02), & WO 00/24793 A & JP 2002-137959 A & EP 1196464 A1	1-17

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C07F7/02, C07F7/08, C08F4/64, C08F10/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C07F7/02, C07F7/08, C08F4/64, C08F10/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 1138687 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.) 2001.10.04 & WO 01/27124 A2	1-17
X	US 5886202 A (Michael Jung) 1999.05.23 & WO 99/14219 A1 & EP 1023298 A1	1-17
X	EP 685495 A1 (PHILLIPS PETROLEUM COMPANY) 1995.12.06 & JP 8-59729 A	1-17

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04.07.03

国際調査報告の発送日

15.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

本堂 裕司

4H

9049

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 577581 A2 (FINA TECHNOLOGY, INC.) 1994.01.05 & JP 6-172443 A & US 5710222 A	1-17
X	US 2002/137959 A1 (Francis C. Rix) 2002.09.26 & WO 00/24793 A & JP 2002-137959 A & EP 1196464 A1	1-17